

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-373056

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

G06F 3/033
B32B 7/02
C08J 7/04
H01B 5/14

(21)Application number : 2002-037925

(71)Applicant : NIPPON PAPER INDUSTRIES CO
LTD

(22)Date of filing : 15.02.2002

(72)Inventor : HATADA TOSHIHIKO
KUKUTSU YUTAKA

(30)Priority

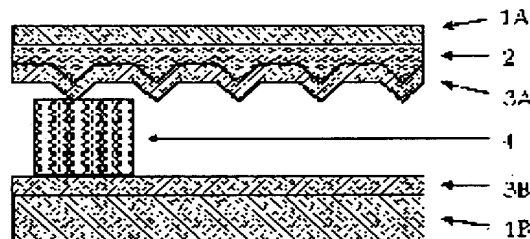
Priority number : 2001064442 Priority date : 08.03.2001 Priority country : JP

(54) NEWTON RING PREVENTION FILM AND TOUCH PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent or suppress the occurrence of Newton's rings when inputted to a touch panel without damaging the function and performance of a resistance film type touch panel.

SOLUTION: This Newton's rings prevention film is a transparent film on which projections are formed by providing a projection coating layer, where the center line mean surface roughness (Ra)/inter-projection distance (Sm) of a surface having projections of the transparent film where a transparent conductive layer is further provided on the surface with the projections is between 0.8×10^{-3} and 2.0×10^{-3} , and the inter-projection distance (Sm) is $\leq 150 \text{ }\mu\text{m}$. As an upper electrode board, a transparent film with a transparent conductive layer provided thereon is used, and as a lower electrode board, a transparent film or glass with a transparent conductive layer with thereon is used. The touch panel is formed by arranging the upper and lower electrode boards while the upper and lower electrode boards face each other with a prescribed interval. The transparent film used for the upper and lower electrode boards is characterized in that it is a Newton's rings prevention film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-373056

(P2002-373056A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 6 F 3/033	3 6 0	G 0 6 F 3/033	3 6 0 H 4 F 0 0 6
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
	1 0 4		1 0 4 5 B 0 8 7
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	Z 5 G 3 0 7
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-37925 (P2002-37925)

(22) 出願日 平成14年2月15日 (2002. 2. 15)

(31) 優先権主張番号 特願2001-64442 (P2001-64442)

(32) 優先日 平成13年3月8日 (2001. 3. 8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 畠田 利彦

東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社商品研究所内

(72) 発明者 久々津 裕

東京都北区王子5-21-1 日本製紙株式会社商品研究所内

(74) 代理人 100087631

弁理士 滝田 清暉 (外1名)

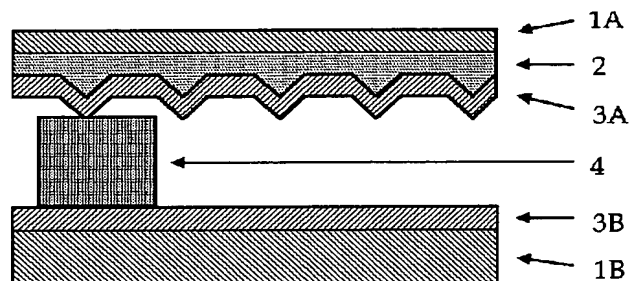
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニュートンリング防止フィルム及びタッチパネル

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 抵抗膜方式のタッチパネルの機能及び性能を損なうことなく、タッチパネルへの入力時にニュートンリング発生を防止又は抑制することを目的とする。

【解決手段】 突起塗工層を設けることにより突起が形成された透明フィルムであってその突起面に更に透明導電層を設けた透明フィルムの突起を有する面の中心線平均表面粗さ (Ra) / 突起間距離 (Sm) が $0.8 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ であり、かつ突起間距離 (Sm) が $150 \mu\text{m}$ 以下であるニュートンリング防止フィルムである。又上電極基板として透明導電層を設けた透明フィルムを用い、下電極基板として透明導電層を設けた透明フィルム又はガラスを用い、これら上下電極基板を所定の間隔で対向配置したタッチパネルであって上記上電極基板及び／又は下電極基板に用いられる透明フィルムが上記のニュートンリング防止フィルムであることを特徴とする。



【発明が解決しようとする課題】透明電極層を有するプラスチックフィルムがたわむと光干渉によりニュートンリングが発生する。特に、抵抗膜方式タッチパネルの場合には、２枚の透明電極が接触するか又は接触のためにたわむと、可視光の波長程度（約 $0.5\mu\text{m}$ ）の間隔で対向する２枚の透明電極に挟まれた楔状の空間での光干渉によりニュートンリングが発生する。これは、抵抗膜方式のタッチパネルの原理上、不可避の現象である。本発明は、透明電極層を有するプラスチックフィルムがたわむ場合に発生するニュートンリングを防止又は抑制することを目的とし、特に抵抗膜方式のタッチパネルの機能及び性能を損なうことなく、タッチパネルへの入力時

にポインティング治具を押圧する位置周辺に発生するニュートンリングを防止又は抑制することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】人間の眼の水平解像度は、1mmあたり約6本と言われている（明視の距離にて視力1.0の人間の場合）。そこで、透明電極の少なくとも一方の面に突起を全面に設けることにより、透過する光線を屈折させ視認者が連続したニュートンリングとして認識できないようにできれば、実際のニュートンリング防止方法となる。そこで、本発明者らは、特定の突起を有する透明導電膜を設けたフィルムを用いることにより、このような人間の視覚特性により、ニュートンリングとして認識できないようにすることができることを見出した。一方、タッチパネルの対向する透明導電膜は、押圧時に接触して電氣的に導通する。対向電極が突起を有しない場合には、パッシェンの法則に基づく絶縁破壊の起こらない範囲で電圧（数ボルト）を印加するが、透明導電膜に突起を設けると対向電極間に集中電界によるコロナ放電が発生し、透明導電膜を損傷する場合がある。そこで、本発明者らは、抵抗膜方式のタッチパネルに用いるフィルムの粗さと突起間距離との関係について更に検討を加えた結果、突起の曲率（突起粗さ／突起間距離）を一定値以下に設定し、かつ突起間距離を150 μ m以下とすることにより、ニュートンリングを認識できず、かつタッチパネルの機能を損なわず（即ち、異常放電を起こさず）にニュートンリングを防止（又は、抑制）できるフィルムが得られることを見出した。

【0007】即ち、本発明の目的は、粗面化することにより突起が形成された透明フィルム、突起塗工層を設けることにより突起が形成された透明フィルム、又はその突起が形成された面に更に透明導電層を設けたこれら何れかの透明フィルムから成り、その突起を有する面の中心線平均表面粗さ（Ra）／突起間距離（Sm）が0.8 $\times 10^{-3}$ ～2.0 $\times 10^{-3}$ であり、かつ突起間距離（Sm）が150 μ m以下であるニュートンリング防止フィルムを提供することである。このニュートンリング防止フィルムが、突起塗工層を設けることにより突起が形成された透明フィルム、又はその突起が形成された面に更に透明導電層を設けた前記透明フィルムから成る場合、突起塗工層が樹脂中にシリカが分散された塗膜であってもよい。

【0008】本発明の別の目的は、上電極基板として透明導電層を設けた透明フィルムを用い、下電極基板として透明導電層を設けた透明フィルム又はガラスを用い、これら上電極基板と下電極基板とを所定の間隔で透明電極層が対向するように配置したタッチパネルであって、上電極基板又は下電極基板の少なくとも一方の透明電極層面の中心線平均表面粗さ（Ra）／突起間距離（Sm）が0.8 $\times 10^{-3}$ ～2.0 $\times 10^{-3}$ であり、か

つ突起間距離（Sm）が150 μ m以下であることを特徴とするタッチパネルを提供することである。本発明の更に別の目的は、このタッチパネルにおいて、上電極基板及び／又は下電極基板に用いられた透明フィルムの少なくとも一つが、上記の透明電極層を有するニュートンリング防止フィルムであってもよい。また、透明導電層は酸化インジウム（ In_2O_3 ）から成ることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のニュートンリング防止フィルムは突起（即ち、凹凸）を有するが、この突起を形成する方法としては、サンドブラスト、エンボス等で透明プラスチック基板を粗面化する方法、透明な樹脂と顔料から成る塗料を透明基板に塗工する方法がある。本発明においては、簡便に上記の突起を形成することが出来るため後者が好ましい。このように突起が形成されたフィルムの上に更に透明導電層を設けてもよい。この突起塗工層は透明導電層の形成を妨げないように設ける。

【0010】一方、本発明のタッチパネルは上電極基板、下電極基板及びこれらの間隔を一定に保持する手段から成り、上電極基板としてその上に透明導電層を形成した透明フィルムを用い、下電極基板としてその上に透明導電層を形成した透明フィルム基板又はガラス基板を用い、上電極基板及び下電極基板の透明導電層を有する面の少なくとも一方に上述の方法により突起を設け、これら上電極基板と下電極基板とを所定の間隔で透明電極層が対向するように配置したものである。この上電極基板は指やポインティング治具で押圧する側の基板をいう。また、これら各層の間に適宜絶縁層や支持層を設けてもよい。更に、このタッチパネルをLCD等の表示装置の上に配するように構成してもよい。また、タッチパネルの構成部品はすべて透明である必要があるが、完全に透明である必要は無く、タッチパネルを通して必要な程度に文字や図形が認識できればよい。

【0011】本発明においてフィルム又は透明フィルムは即ち透明プラスチックフィルムを意味し、透明性があるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、アセチルセルロースブチレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリメチルペンテルフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、アクリルフィルム等を挙げることができる。この透明プラスチックフィルムの厚さは通常0.1～0.25mm程度である。また、透明プラスチック板は上記透明フィルムと同材料のプラスチックの板を用いることができ、その厚さには特に制限はなく、タッチパネルの必要強度等を考慮して適宜定めるが、その厚さ

は通常0.25～5.0mm程度である。またガラス板としては同様の厚さを有する通常のガラス板を用いる。

【0012】塗工の生産効率から、いずれの構成のタッチパネルにおいても、フィルム基材の電極の側に突起塗工層を設けるのが有利である。突起の形成は、樹脂中に顔料を分散し任意の塗工機にてフィルムに連続塗工することにより得られる。使用する樹脂としては、透明導電層の形成を妨げない材料であればいずれを使用してもよいが、乾燥、硬化後に揮発分の少ない架橋型樹脂が好ましい。例えば、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂、メラミン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリル・ウレタン系樹脂、アクリル・メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂等を挙げることができる。顔料としては、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、炭酸カルシウム、プラスチックピグメント、などが挙げられる。使用目的（タッチパネル）から光隠蔽性が小さく安価な酸化ケイ素（シリカ）が好適である。目的の表面粗さを得るためには、顔料の平均二次粒子径が1.0～3.0 μm であると好ましい。また、顔料の粒子径は均一であることが好ましく、標準偏差は1.0以下が好ましい。ここで、顔料の平均二次粒径はコールター・カウンター法で測定した値である。この測定法は電解質溶液などの電気伝導性のある液中に懸濁させた粒子の体積と個数を電気的に検知して粒子径を測定する方法であり、粒子径の個数分布が得られる。樹脂と顔料の好ましい配合比は樹脂：顔料（乾燥後の重量比）が99.5：0.5～99.0：1.0である。この突起塗工層の厚さは、通常1.0～2.0 μm 程度である。塗工層が厚すぎると透明性が低下するため、好ましい範囲は1.0～10.0 μm である。

【0013】透明導電層は In_2O_3 （ITO）等の導電性物質をスパッタリングや蒸着等の方法や化学的气相成長法等により付着させることにより形成され、その厚さは通常0.020～0.025 μm 程度である。タッチパネルにおいては、スペーサー、その他絶縁層や接着層を用いて上電極基板と下電極基板との間隔を一定に保つよう構成する。タッチパネルの構造にもよるが、通常この間隔は30 μm 以下である。間隔が大きい場合、筆記応答性が低下するため、好ましくは15 μm 以下である。スペーサーは、電気絶縁性であればよく、公知の方法で設けることができ、特に制限される物ではない。例えば導電層上にUV硬化樹脂層を形成し、露光パターンニングするフォトリソグラフィ法で設けてもよいし、ウレタン樹脂、シリコン樹脂系等透明なインクを用い、スクリーン印刷、グラビア印刷等の方式で導電層上に印刷する印刷法で設けても良い。また、粒径のそろった球状粒子を対向する電極間に散布し、スペーサーとして用いてもよい。

【0014】本発明において、中心線平均表面粗さ（Ra）は、表面粗さ計にてJIS B0601に準じて測定する。また、突起間距離（Sm）は、表面粗さ計にて

JIS B0601に準じ粗さ曲線を求め算出する。突起の曲率（Ra/Sm）はこれらの数値から算出する。突起の曲率（Ra/Sm）は $0.8 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ であることが必要である。この範囲より小さい値であると、ニュートンリングは防止できず、また、この範囲より大きいと絶縁不良（異常放電）が発生しやすくなる。特に好ましい範囲は $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-3}$ である。なお、本発明においては、これらRa及びSmは、粗面化することにより突起が形成された透明フィルム、又は突起塗工層を設けることにより突起が形成された透明フィルムの突起が形成された面についてのものであるが、これらに更に透明導電層を設けた場合であっても、この透明導電層のこれら数値に対する影響は極めて少ないため、これらに透明導電層を設けた場合のRa及びSmは透明導電層を設ける前のRa及びSmと差はない。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の具体的な構成を実施例によって説明すると共に、その特性を比較例と対比して説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は、特に明示しない限り、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。なお、塗布液に配合した顔料の平均粒子径、及びその標準偏差はMULTISIZER3（ベックマン・コールター株式会社製）にて測定した。図1に本発明のタッチパネルの基本的構造を示す。1Aはガラス、フィルム又はプラスチック板等の上側の基板、2は顔料を含有した突起塗工層、3Aは2の突起塗工層上に形成された透明導電層、1Bはガラス、フィルム、プラスチック板等の下側の基板、3Bはその上に形成された透明導電層、4は2枚の電極間の間隔を一定に保つためのスペーサーを表わす。

【0016】実施例1

上電極基板を構成する基板1Aとして厚さが188 μm のポリエステルフィルム（ダイアホイルヘキスト株式会社製 O-300E-188）を用い、その一方の面に、ワイヤーバー#5を用いて、下記組成の塗布液を塗布して被膜層を設けた。これを加熱乾燥したした後、被膜層に120W/cmの紫外線ランプで10cmの距離から1秒間照射し、突起塗工層2を形成させた。その厚みは5 μm であった。

塗布液の組成

アクリル系紫外線硬化性樹脂：99.5重量部（荒川化学株式会社製 ビームセット550B）

無定型シリカ：0.5重量部（富士シリシア化学株式会社製サイリシア430を粉砕し、平均二次粒径1.7 μm 、標準偏差0.5として使用した。）

光反応開始剤：5.0重量部（チバ・ガイギー社製 イルガキュア184）

イソプロピルアルコール：粘度調整のための希釈剤とし

て適宜の量

【0017】この突起塗工層2について、表面粗さ計（小坂研究所製 SE30K）を用いてJIS B0601に準じてRaを測定し、同表面粗さ計にてJIS B0601に準じ粗さ曲線を求めSmを算出した。次に、突起塗工層2の上に In_2O_3 （ITO）をスパッタリングすることにより透明導電層3Aを形成し、上部電極基板とした。このITO処理による透明導電層3Aの厚さは $0.02\mu\text{m}$ であった。この透明導電層を設けた後の粗さ（Ra）は透明導電層を設ける前の粗さと差はなかった。更に、基板1Bとしてガラス基板を用い、同様のITO処理を行って透明導電層3Bを設けることにより、下電極基板を作製した。下電極基板の透明導電層3Bの上に、光硬化性のアクリル樹脂層を設け、紫外線露光後パターニングしてスペーサー4を形成させた。このスペーサー4は、高さ $9\mu\text{m}$ 、直径 $30\mu\text{m}$ の円柱で、スペーサー間隔は 3mm とした。このようにして作製した上電極基板と下電極基板とを透明電極層が対向するように配置することにより、タッチパネルを構成した。上電極基板と下電極基板との間の間隔はスペーサーの高さに相当することになる。

【0018】このようにして作製したタッチパネルについて、下記の手順に従って絶縁性試験を行い、ニュートンリングの効果の確認を行った。

絶縁性試験

タッチパネルの対向する透明電極層（3A，3B）間に直流25Vの電圧をかけ、これら電極層間の抵抗値を測定し、絶縁性能を評価した。タッチパネルの絶縁性能は、電極層間の抵抗値が20Mオーム以上であることが必要であり、20Mオーム未満の場合、絶縁不良と判断した。絶縁不良の場合は、集中電界による異常なコロナ放電が発生しており、透明導電層の損傷が起こる。

ニュートンリングの効果の確認

タッチパネルの上電極基板を $26\text{g}/\text{cm}$ の圧力でペン先で押圧し、ニュートンリングの発生状況を目視にて確認した。

【0019】実施例2

突起塗工層を形成するための塗布液の配合を、アクリル系紫外線硬化性樹脂：99.2重量部、無定型シリカ：

0.8重量部とした以外は実施例1と同様にしてタッチパネルを構成し、実施例1と同様の試験を行った。

実施例3

突起塗工層を形成するための塗布液の配合を、アクリル系紫外線硬化性樹脂：99.0重量部、無定型シリカ：

1.0重量部とした以外は実施例1と同様にしてタッチパネルを構成し、実施例1と同様の試験を行った。

【0020】比較例1

突起塗工層を形成するための塗布液の配合を、アクリル系紫外線硬化性樹脂：99.9重量部、無定型シリカ：

0.1重量部とした以外は実施例1と同様にしてタッチパネルを構成し、実施例1と同様の試験を行った。

比較例2

突起塗工層を形成するための塗布液の配合を、アクリル系紫外線硬化性樹脂：99.8重量部、無定型シリカ：

0.2重量部とした以外は実施例1と同様にしてタッチパネルを構成し、実施例1と同様の試験を行った。

比較例3

突起塗工層を形成するための塗布液の配合を、アクリル系紫外線硬化性樹脂：98.5重量部、平均二次粒子径が $4.0\mu\text{m}$ （標準偏差1.5）の無定型シリカ：1.5重量部とした以外は実施例1と同様にしてタッチパネルを構成し、実施例1と同様の試験を行った。

【0021】比較例4

実施例1で、突起塗工層を形成するための塗布液に配合する無定型シリカを平均二次粒子径 $1.5\mu\text{m}$ （標準偏差1.5）の無定型シリカを用いた以外は実施例1と同様にしてタッチパネルを構成し、実施例1と同様の試験を行った。

比較例5

突起塗工層を形成するための塗布液の配合を樹脂：98.5重量部、無定型シリカ：1.5重量部とした以外は実施例1と同様にしてタッチパネルを構成し、実施例1と同様の試験を行った。

【0022】実施例1～3及び比較例1～5の絶縁性試験及びニュートンリングの効果の確認の結果を表1に示す。

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
中心線粗さ: $R_a(\mu m)$	0.135	0.115	0.123	0.069	0.125
突起間距離: $S_m(\mu m)$	135.0	91.5	73.9	208.3	170.0
R_a/S_m	1.00×10^{-3}	1.26×10^{-3}	1.70×10^{-3}	0.33×10^{-3}	0.74×10^{-3}
ニュートンリング防止効果	有り	有り	有り	無し	無し
絶縁性能	良好	良好	良好	良好	良好

	比較例 3	比較例 4	比較例 5
中心線粗さ: $R_a(\mu m)$	0.350	0.085	0.179
突起間距離: $S_m(\mu m)$	160.0	140.0	64.5
R_a/S_m	2.19×10^{-3}	0.61×10^{-3}	2.80×10^{-3}
ニュートンリング防止効果	有り	無し	有り
絶縁性能	不良	不良	不良

R_a/S_m が $0.8 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ であり、 S_m が $150 \mu m$ 以下である実施例 1～3 のタッチパネルにおいては、ニュートンリングが防止され、かつ絶縁性は良好であったのに対して、 R_a/S_m が $0.8 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ 及び S_m が $150 \mu m$ 以上の条件を満たさない比較例 1～5 のタッチパネルはいずれもニュートンリング又は絶縁不良の少なくとも一方が確認された。

【0023】

【発明の効果】本発明のニュートンリング防止フィルムは、効果的にニュートンリングを防止又は抑制することができ、特に透明導電層を有するニュートンリング防止フィルムを抵抗膜方式のタッチパネルに使用した場合に

は、ニュートンリングによるディスプレイの視認性低下を最小限としつつ異常放電等によるタッチパネルの機能低下を抑制できる。

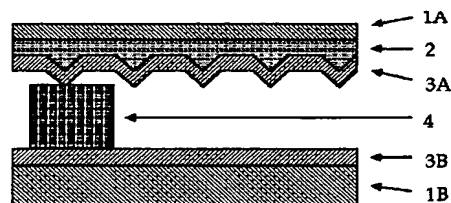
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のタッチパネルの基本的構造を示す図である。

【符号の説明】

- 1 A 基板 (透明フィルム)
- 1 B 基板 (ガラス板)
- 2 突起塗工層
- 3 A, 3 B 透明導電層
- 4 スペース

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F006 AA35 AB24 AB76 BA06 CA08
 4F100 AA20B AA20H AG00C AK41
 BA03 BA07 BA10A BA10C
 EH46 EH462 EJ34 EJ342
 EJ42 EJ422 EJ54 EJ542
 EJ86 EJ862 GB41 JG01C
 JM02B JN01A JN01C JN18
 JN30 YY00B
 5B087 AA09 AB04 CC01 CC14 CC15
 CC36
 5G307 FA02 FB01 FC10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-084839

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
 B32B 27/20
 G02F 1/1333
 G06F 3/033
 G09F 9/00

(21)Application number : 11-263490

(71)Applicant : KIMOTO & CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1999

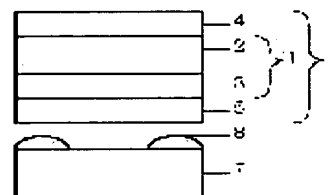
(72)Inventor : KIMURA TAKEHISA
KOYAMA MASUO

(54) EASILY ADHESIVE TRANSPARENT CONDUCTIVE THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To be applicable to a touch panel of a color liquid crystal display by forming an easily adhesive film composed of at least an ionizing radiation hardenable resin binder, a thermoplastic resin binder and two or more matting agents of different average particle sizes, on a transparent polymer film.

SOLUTION: This easily adhesive transparent conductive thin film 1 is manufactured by forming an easily adhesive film 3 on the transparent polymer film 2, and the easily adhesive film 3 is composed of an ionizing radiation hardenable resin binder, a thermoplastic resin binder and two or more matting agents of different average particle sizes. As the transparent polymer film 2, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polycarbonate or the like hardly inhibiting the light transmittance can be used. As the easily adhesive film 3 formed on the transparent polymer film 2, is superior in the abrasion resistance and the adhesiveness with a transparent conductive thin film 5 such as ITO, the durability of the transparent conductive thin film 5 can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-84839

(P2001-84839A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト ⁸ (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 2 H 0 8 9
B 3 2 B 27/20		B 3 2 B 27/20	Z 4 F 1 0 0
G 0 2 F 1/1333		G 0 2 F 1/1333	5 B 0 8 7
G 0 6 F 3/033	3 6 0	G 0 6 F 3/033	3 6 0 H 5 G 3 0 7
G 0 9 F 9/00	3 0 3	G 0 9 F 9/00	3 0 3 A 5 G 4 3 5
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-263490

(22) 出願日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(71) 出願人 000125978

株式会社きもと

東京都新宿区新宿2丁目19番1号

(72) 発明者 木村 剛久

埼玉県与野市鈴谷4丁目6番35号 株式会

社きもと技術開発センター内

(72) 発明者 小山 益生

埼玉県与野市鈴谷4丁目6番35号 株式会

社きもと技術開発センター内

(74) 代理人 100113136

弁理士 松山 弘司

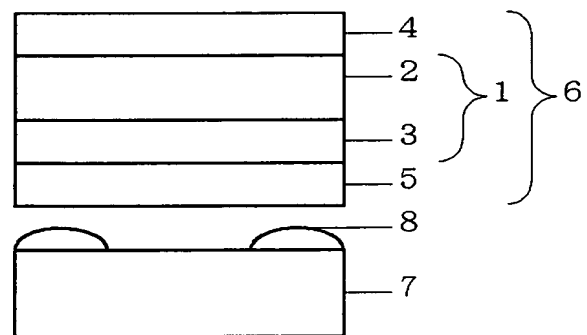
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性薄膜易接着フィルム

(57) 【要約】

【課題】 透明導電性薄膜を設けたときの耐久性に優れ、且つ透明導電性フィルムとして従来の液晶表示装置のタッチパネルに適用した際にニュートンリングの発生を防止することができると共に、カラーの液晶表示装置のタッチパネルに適用した際においてもカラー画面がぎらついて見えるということがなく、モノクロ以外のカラー液晶表示装置のタッチパネルにも対応可能な透明導電性フィルムとすることができる透明導電性薄膜易接着フィルムを提供する。

【解決手段】 透明高分子フィルム2上に、少なくとも電離放射線硬化型樹脂バインダー、熱可塑性樹脂バインダー、及び2以上の異なる平均粒径のマット化剤から構成される易接着膜3を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】透明高分子フィルム上に、少なくとも電離放射線硬化型樹脂バインダー、熱可塑性樹脂バインダー、及び 2 以上の異なる平均粒径のマット化剤から構成される易接着膜を形成したことを特徴とする透明導電性薄膜易接着フィルム。

【請求項 2】前記マット化剤が、少なくとも平均粒径 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ と平均粒径 $5 \sim 50 \text{nm}$ の 2 種のマット化剤であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性薄膜易接着フィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は透明タッチパネル等に好適な透明導電性フィルムに用いられる基材フィルムであって、基材フィルムに対するインジウムスズ酸化物等の透明導電性薄膜の密着性等の耐久性が改良され、且つカラー液晶表示装置のタッチパネルにも対応可能な透明導電性フィルムとすることができる易接着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像表示素子として液晶表示装置が注目され、その用途の一つとして、携帯用の電子手帳、情報端末などへの応用が期待されている。これらの携帯用の電子手帳、情報端末などの入力装置としては、液晶表示素子の上に透明なタッチパネルを載せたもの、特に価格などの点から抵抗膜方式のタッチパネルが一般に用いられている。

【0003】この抵抗膜方式のタッチパネルとしては、透明導電性フィルムと透明導電性薄膜付ガラスが適当なギャップで隔てられた構造のものが一般に用いられており、従来、この透明導電性フィルムとしては、透明高分子フィルム上にインジウムスズ酸化物（以下、「ITO」という。）等の透明導電性薄膜を形成したものが一般に用いられている。

【0004】そして、このような透明導電性フィルムに使用される透明高分子フィルムとしては、タッチパネルのタッチ（押圧）時に生じるニュートンリングを防止するために、その表面にエンボス加工を用いて中心線平均粗さ及び最大高さをある特定の範囲とした微細な凹凸を無数に賦形したもの等が用いられている（特開平 8-77871 号公報）。

【0005】しかし、これら透明高分子フィルムを基材とする透明導電性フィルムでは、透明高分子フィルムと透明導電性薄膜との密着性が十分ではないために、前記タッチパネルに適用した場合に、透明導電性薄膜が剥離したり、摩耗したりする等の耐久性に乏しいという欠点があり、透明導電性薄膜を設けたときの耐久性が高くて、ニュートンリング防止性を備えた透明導電性薄膜を設けるのに好適なフィルムは得られていなかった。

【0006】また一方で、タッチパネルに使用される液

晶表示装置のカラー化が進むと共に、カラーの高精細化が進んだ結果、従来のニュートンリング防止のための表面凹凸処理が施された透明導電性フィルムをタッチパネルに使用すると、高精細化されたカラー画面の特に白色部分がぎらついて見えるという問題が発生するようになってきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題とするところは、透明導電性薄膜を設けたときの耐久性に優れ、且つ、透明導電性フィルムとして従来の液晶表示装置のタッチパネルに適用した際にニュートンリングの発生を防止することができると共に、カラーの液晶表示装置のタッチパネルに適用した際においてもカラー画面がぎらついて見えるということがなく、モノクロ以外のカラー液晶表示装置のタッチパネルにも対応可能な透明導電性フィルムとすることができる透明導電性薄膜易接着フィルムを提供するところにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の透明導電性薄膜易接着フィルムは、透明高分子フィルム上に、少なくとも電離放射線硬化型樹脂バインダー、熱可塑性樹脂バインダー、及び 2 以上の異なる平均粒径のマット化剤から構成される易接着膜を形成したことを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の透明導電性薄膜易接着フィルムは、マット化剤が少なくとも平均粒径 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ と平均粒径 $5 \sim 50 \text{nm}$ の 2 種のマット化剤であることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の透明導電性薄膜易接着フィルム 1 について、更に詳細に説明する。

【0011】本発明の透明導電性薄膜易接着フィルム 1 は、透明高分子フィルム 2 上に易接着膜 3 を形成したものであり、当該易接着膜 3 は、少なくとも電離放射線硬化型樹脂バインダー、熱可塑性樹脂バインダー、及び 2 以上の異なる平均粒径のマット化剤から構成されてなるものである。

【0012】透明高分子フィルム 2 としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル、アセチルセルロース、塩化ビニル等の光透過性を阻害しないものが使用でき、延伸加工、特に二軸延伸加工されたものは、機械的強度、寸法安定性が向上されるので好ましい。厚みは適用される材料に対して適宜選択することができるが、一般に $20 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましく $50 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【0013】透明高分子フィルム 2 上に形成される本発明にかかる易接着膜 3 は、耐摩耗性に優れ、且つ ITO 等の透明導電性薄膜 5 との密着性に優れることにより、透明導電性薄膜 5 の耐久性を向上させると共に、透明導

電性薄膜 5 を製膜して得られた透明導電性フィルム 6 の用途であるタッチパネル等に適用した場合に問題となるニュートンリングの発生を防止する役割を担うものである。

【0014】また、本発明にかかる易接着膜 3 は、透明導電性薄膜 5 を製膜して得られた透明導電性フィルム 6 をカラーの液晶表示装置のタッチパネルに適用した場合においても、カラー画面のぎらつきの発生を防止でき、モノクロの液晶表示装置のタッチパネルのみならずカラー液晶表示装置のタッチパネルにも好適に対応できる透明導電性フィルム 6 を得ることができるものである。

【0015】このような易接着膜 3 は、電離放射線硬化型樹脂、熱可塑性樹脂をバインダー主成分として、2 以上の異なる平均粒径のマット化剤を混合してなる組成物を塗工製膜し、電離放射線（紫外線若しくは電子線）を照射して架橋硬化させる等することにより得ることができる。

【0016】電離放射線硬化型樹脂バインダーとしては、電離放射線（紫外線若しくは電子線）の照射によって架橋硬化することができる光重合性プレポリマーを用いることができ、この光重合性プレポリマーとしては、1 分子中に 2 個以上のアクリロイル基を有し、架橋硬化することにより 3 次元網目構造となるアクリル系プレポリマーが特に好ましく使用される。このアクリル系プレポリマーとしては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート等が使用できる。

【0017】この電離放射線硬化型樹脂バインダーは、易接着膜 3 に、耐摩耗性を付与すると共に、後述するように、マット化剤と組み合わせたときに生じる光透過性を備えたニュートンリング防止性を付与するための役割を担うことができる。

【0018】また、電離放射線硬化型樹脂バインダーとしては、易接着膜 3 を構成する全バインダー成分中の 70～97 重量%であることが好適である。97 重量%以下とすることにより、易接着膜 3 と透明導電性薄膜 5 との密着性を阻害しなくなり、70 重量%以上とすることにより、易接着膜 3 の耐摩耗性が十分なものとなると共に、マット化剤を混合したときに優れた光透過性を備えたニュートンリング防止性が発揮される。

【0019】熱可塑性樹脂バインダーとしては、アセチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、酢酸ビニル及びその共重合体、塩化ビニル及びその共重合体、塩化ビニリデン及びその共重合体等のビニル系樹脂、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラル等のアセタール樹脂、アクリル樹脂及びその共重合体、メタアクリル樹脂及びその共重合体等のアクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

【0020】この熱可塑性樹脂バインダーは、易接着膜 3 に、透明導電性薄膜 5 との密着性を向上するという役割を担うものであり、特にアセタール樹脂バインダーが好適である。

【0021】また、熱可塑性樹脂バインダーとしては、易接着膜 3 を構成する全バインダー成分中の 3～30 重量%であることが好適である。3 重量%以上とすることにより、易接着膜 3 と透明導電性薄膜 5 との密着性が十分なものとなり、30 重量%以下とすることにより、易接着膜 3 の耐摩耗性を阻害しなくなる。

【0022】また、これらバインダー成分として、透明導電性薄膜 5 との密着性、耐摩耗性、光透過性等を阻害しない範囲で、他の熱硬化性樹脂等を混合することも可能である。

【0023】本発明のマット化剤は、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化ジルコニウム、クレイ、アルミニウムステアレート、カルシウムステアレート、亜鉛ステアレート、スチレン樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂等の公知の無機及び有機樹脂微粒子の 1 種又は 2 種以上のうち、平均粒径の異なるものを 2 以上混合使用する。

【0024】この際、2 以上の異なる平均粒径のマット化剤の好適な態様としては、少なくとも一方の平均粒径が 1～15 μm の比較的大きな粒子のマット化剤であり、他方の平均粒径が 5～50 nm の比較的小さな粒子のマット化剤を組み合わせることが好ましい。これらの混合割合としては、上述全樹脂バインダー 100 重量部に対して、平均粒径が 1～15 μm の比較的大きな粒子のマット化剤は 1～8 重量部、好適には 2～6 重量部であることが望ましく、平均粒径が 5～50 nm の比較的小さな粒子のマット化剤は 1～8 重量部、好適には 2～6 重量部であることが望ましい。

【0025】このような 2 以上の異なる平均粒径のマット化剤は、前述した電離放射線硬化型樹脂バインダーと組み合わせることにより、粒状物を含有した電離放射線硬化型樹脂塗膜の表面に特有に生じる波状の凹凸を利用することで、粒状物であるマット化剤の混合量を少なくして高い透明性を維持しつつ、十分なニュートンリング防止性が発揮されるようになる。また、これに透明導電性薄膜 5 を製膜した透明導電性フィルム 6 をカラー液晶表示装置のタッチパネルに適用した場合においても、カラー画面のぎらつきの発生を防止でき、モノクロの液晶表示装置のタッチパネルのみならずカラー液晶表示装置のタッチパネルにも好適に対応できる透明導電性フィルム 6 を得ることができるようになる。

【0026】このような構成は、カラーの液晶表示装置のタッチパネルに使用される透明導電性フィルム 6 の透明導電性薄膜 5 を形成する面の表面凹凸形状とその際に発生するカラー画面のぎらつきの関係を鋭意研究し、表面凹凸形状が規則的で滑らかなものの表面凹凸のレンズ

作用によって、カラー表示の元になっているRGBの発光点が拡大して強調されることでカラー画面がざらつて見えていることを突き止めた結果、採用するに至ったものである。

【0027】また、電離放射線硬化型樹脂、熱可塑性樹脂をバインダー主成分として2以上の異なる平均粒径のマト化剤を混合してなる組成物には、易接着膜3と透明導電性薄膜5との密着性や耐摩耗性、及び透明性を備えるニュートンリング防止性等の性能を阻害しない範囲で、光重合性モノマー、光重合性開始剤、紫外線増感剤、レベリング剤、溶剤等を適宜添加することもできる。

【0028】このような易接着膜3の膜厚としては、上述する性能を満たす範囲内であれば限定されるものではないが、2～15 μm 、好ましくは3～8 μm の範囲内で適宜調整可能である。

【0029】易接着膜3を架橋硬化させるために照射する紫外線としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプ等を用いた50～300kcal/molのエネルギーを有する100～400nm、好ましくは200～400nmの波長領域のものを使用する。

【0030】同様に電子線としては、走査型或いはカーテン型の電子線加速器を用い、加速電圧1000keV以下、好ましくは100～300keVのエネルギーを有する100nm以下の波長領域のものを使用する。

材料名	ハードコート膜塗布液(部)	易接着膜塗布液(部)				
		a	b	c	d	e
バインダーA	30.0	27.0	30.0	—	27.0	27.0
バインダーB	—	3.0	—	30.0	3.0	3.0
微粒子C	—	1.5	1.5	1.5	1.5	—
微粒子D	—	1.5	1.5	1.5	—	1.5
添加剤E	0.15	0.15	0.15	—	0.15	0.15
メチルエチルクトン	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
トルエン	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0

【0036】以上のようにして得られた実施例1の透明導電性薄膜易接着フィルム1及び比較例1～4の透明導電性薄膜易接着フィルムの、易接着膜3が設けられている面の裏面に表1の組成のハードコート膜塗布液を塗布、乾燥し、高圧水銀灯で紫外線を1～2秒照射することにより約5 μm のハードコート膜4を形成して、透明性を評価すると共に、スパッタリング法により易接着膜3上に厚み約25nmのITO膜を透明導電性薄膜5として形成して透明導電性フィルム6を作製し、その易接着膜3と透明導電性薄膜5との密着性を評価した。それぞれ透明性と密着性の評価は次のように行い、その評価結果を表2に示す。

【0037】[透明性] SMカラーコンピューターHG M-2K (スガ試験機社)を用いてヘーズ値「%」を測定して透明性を評価した(JIS-K7105)。

【0038】[密着性] 基盤目テープ法(JIS-K5400)を用いて評価を行い、易接着膜3から透明導電性薄膜5が剥離されない場合には「○」とし、易接着膜

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。尚、「部」「%」は特記しない限り、重量基準である。

【0032】[実施例1] 厚み188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム2(コスモシャインA4300:東洋紡績社)の一方の表面に、表1の組成の易接着膜塗布液aを塗布、乾燥し、高圧水銀灯で紫外線を1～2秒照射することにより約5 μm の易接着膜3を形成して、実施例1の透明導電性薄膜易接着フィルム1を作製した。

【0033】[比較例1～4] 実施例1において、易接着膜塗布液aを易接着膜塗布液b～eに変更して、易接着膜を形成した以外は実施例1と同様にして、比較例1～4の透明導電性薄膜易接着フィルムを作製した。

【0034】尚、表1中におけるバインダーAは電離放射線硬化型樹脂(ダイヤビームUR6530:三菱レイヨン社)、バインダーBは熱可塑性アセタール樹脂(エスレックBL-S:積水化学工業社)、マト化剤Cは多孔質シリカ(サイリシア446(平均粒径4.5 μm):富士シリシア化学社)、マト化剤Dは微粉末シリカ(アエロジル50(平均粒径30nm):日本アエロジル社)、添加剤Eは光重合開始剤(イルガキュア651:チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社)を用いた。

【0035】

【表1】

3から透明導電性薄膜5が剥離される場合には「×」として評価した。

【0039】次に、1.1mmのガラス基板上に厚み約30nmのITO膜をスパッタリング法により形成して下部電極基板7を作製し、該下部電極基板7上に高さ5 μm 、直径50 μm のドットスペーサー8を1.0mm間隔で形成した。

【0040】更に、実施例1の透明導電性薄膜易接着フィルム1及び比較例1～4の透明導電性薄膜易接着フィルムから作製した各々の透明導電性フィルム6と上記ドットスペーサー8を形成した下部電極基板7を使って、図1の構造のようなタッチパネルを作製して(尚、図1はタッチパネルの構造の一部であり、周囲の絶縁や外部への引き出し回路は省略してある。)、各々得られたタッチパネルのニュートンリング防止性と透明導電性薄膜5の耐久性の評価を行い、その評価結果を併せて表2に示す。

【0041】[ニュートンリング防止性] 透明導電性フ

フィルム6を下部電極基板7に押し付けたときに、透明導電性フィルム6と下部電極基板7との間に、全くニュートンリングが発生しない場合には「○」とし、ニュートンリングが発生している場合には「△」とし、ニュートンリングが発生すると共に透明導電性フィルム6と下部電極基板7の離型性が悪い場合には「×」として評価した。

【0042】〔耐久性〕打点先端部がショア硬度60のゴム材を用いた打点耐久試験装置を使用して、荷重300g、打点サイクル1万回/時間で10万回打点の後に、透明導電性薄膜5を観察して、透明導電性薄膜5に特に異常が見られない場合には「○」とし、透明導電性薄膜5が摩耗している場合には「×」として評価した。

【0043】次に、実施例1の透明導電性薄膜易接着フ

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
透明性(ヘーズ値)	7.1	6.9	9.5	5.3	1.7
密着性	○	×	○	○	○
ニュートンリング防止性	○	○	△	○	×
耐久性	○	×	×	○	○
画面ぎらつき状態	○	○	○	×	○

【0046】表2の結果からも明かなように、実施例1の透明導電性薄膜易接着フィルム1は、透明性、密着性、ニュートンリング防止性、耐久性、及びカラー画面のぎらつき発生状態の何れにおいても良好な結果が得られた。

【0047】一方、比較例1の透明導電性薄膜易接着フィルムは、易接着膜に熱可塑性樹脂バインダーが含まれていないために、透明導電性薄膜との密着性が低く、透明導電性薄膜の耐久性が得られなかった。

【0048】比較例2の透明導電性薄膜易接着フィルムは、易接着膜に電離放射線硬化型樹脂バインダーを用いておらず、粒状物を含有した電離放射線硬化型樹脂塗膜の表面に特有に生じる波状凹凸の作用を利用したニュートンリング防止効果が寄与しないために、ニュートンリング防止性が不足していた。また、易接着膜の耐摩耗性が低いために、透明導電性薄膜の耐久性が得られなかった。

【0049】比較例3の透明導電性薄膜易接着フィルムは、易接着膜にマット化剤として比較的大きな粒径のものが1種類しか含まれていないために、RGBの発光点による画面のぎらつきを抑えることができなかった。

【0050】比較例4の透明導電性薄膜易接着フィルムは、易接着膜にマット化剤として比較的小きな粒径のものが1種類しか含まれていないために、十分な表面凹凸を得ることができず、ニュートンリング防止性を得ることができなかった。

【0051】

フィルム1及び比較例1～4の透明導電性薄膜易接着フィルムから作製した各々の透明導電性フィルム6を用いて上述のように作製したタッチパネルを、カラー液晶表示装置(T55A-9513:IBM社)上に積層して、そのカラー画面のぎらつき発生状態(表2中では「画面ぎらつき状態」という。)を以下のような目視評価を行い、その評価結果を併せて表2に示す。

【0044】〔カラー画面のぎらつき発生状態〕特にカラー画面のぎらつきが見えない場合には「○」とし、RGBの発光点が拡大して画面がぎらついて見える場合には「×」とした。

【0045】

【表2】

【発明の効果】本発明の透明導電性薄膜易接着フィルムによれば、透明高分子フィルム上に、少なくとも電離放射線硬化型樹脂バインダー、熱可塑性樹脂バインダー、及び2以上の異なる平均粒径のマット化剤から構成される易接着膜を形成することにより、透明導電性薄膜を設けたときの耐久性に優れ、且つ透明導電性フィルムとして従来の液晶表示装置のタッチパネルに適用した際にニュートンリングの発生を防止することができると共に、カラーの液晶表示装置のタッチパネルに適用した際においてもカラー画面がぎらついて見えるということがなく、モノクロ以外のカラー液晶表示装置のタッチパネルにも対応可能な透明導電性フィルムとすることができる透明導電性薄膜易接着フィルムを得ることができるようになる。

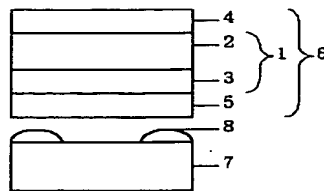
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の透明導電性薄膜易接着フィルムを利用したタッチパネルの一実施例を示す断面図。

【符号の説明】

- 1・・・透明導電性薄膜易接着フィルム
- 2・・・透明高分子フィルム
- 3・・・易接着膜
- 4・・・ハードコート膜
- 5・・・透明導電性薄膜
- 6・・・透明導電性フィルム
- 7・・・下部電極基板
- 8・・・ドットスペーサー

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H089 HA18 QA05 QA16
 4F100 AA20 AK01A AK01B AK42
 AK54 AR00B AS00B BA02
 DE01B GB41 JB14B JB16B
 JG01 JG01B JL00 JL11B
 JM02B JN01 JN01A JN01B
 5B087 AA09 AB04 AE00 AE09 CC13
 CC14 CC16
 5G307 FA02 FB01 FC02 FC05 FC08
 FC10
 5G435 AA09 BB12 EE42 GG01 LL08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-323931

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

B32B 7/02
B32B 7/02
B05D 7/24
B05D 7/24
B32B 9/00
B32B 27/18
B32B 27/36
C08J 7/04
C23C 14/08
C23C 14/35
H01B 5/14

(21)Application number : 09-135245

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1997

(72)Inventor : ASAOKA KEIZO
HIKITA TOSHIHIKO

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the generation of a Newton's ring through maintaining a degree of haze as it is, circumstances permitting, by applying a coating agent in which a filler of specified grain diameter is dispersed at a specified density to the surface of a film, in a specified coat thickness.

SOLUTION: This transparent conducting film comprises a coating layer made up of a UV curing-type hard coating agent with a coat thickness of 1-3 μ m containing 500-3000 pcs/m² as a number-average density of filler with an average grain diameter of 1.0-4 μ m and a transparent conductive coat, formed in that order, on a transparent plastic film. In addition, the film contains the filler of the same type of resin as the UV curing-type hard coating agent and the degree of haze of 5% or less. In this case, the deterioration of the degree of haze of the transparent conductive film is less significant, so that the Newton's ring can be erased almost completely.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-323931

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 3 2 B 7/02	1 0 4 1 0 3	B 3 2 B 7/02 1 0 4 1 0 3
B 0 5 D 7/24	3 0 1 3 0 3	B 0 5 D 7/24 3 0 1 T 3 0 3 H
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00 A
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-135245

(22) 出願日 平成9年(1997)5月26日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 浅岡 圭三

滋賀県大津市比叡辻2丁目1-1

(72) 発明者 疋田 敏彦

滋賀県大津市比叡辻2丁目1-1

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 透明導電性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 透明導電性フィルムのヘイズ率を大きく低下させることなく、ニュートンリングを消去する。

【解決手段】 透明プラスチックフィルム上に、平均粒径が1~4 μ mのフィラーを数密度500~3000個/mm²含む膜厚1~3 μ mのコーティング層、ついで透明導電膜層がこの順に形成されてなる透明導電性フィルムを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明プラスチックフィルム上に、平均粒径が $1.0 \sim 4 \mu\text{m}$ のフィラーを数平均密度 $500 \sim 3000$ 個/ mm^2 含む膜厚 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ のコーティング層、ついで透明導電膜層がこの順に形成されてなる透明導電性フィルム。

【請求項2】 前記透明導電性フィルムのヘイズ率が5%以下である請求項1記載の透明導電性フィルム。

【請求項3】 前記コーティング層が、UV硬化型アクリル系ハードコート剤またはUVもしくは熱硬化型シリコン系ハードコート剤からなり、該コーティング層中に含まれるフィラーが、それぞれアクリル系樹脂からなるフィラーおよびシリコン系樹脂からなるフィラーである請求項1または2記載の透明導電性フィルム。

【請求項4】 前記透明プラスチックフィルムがポリアリレートフィルムである請求項1、2または3記載の透明導電性フィルム。

【請求項5】 前記透明導電膜層が、酸化インジウムまたはこれと酸化スズとの複合酸化物であり、DCマグネトロンスパッター法で成膜された層である請求項1、2、3または4記載の透明導電性フィルム。

【請求項6】 前記透明導電性フィルムが透明タッチパネルに用いられる請求項1、2、3、4または5記載の透明導電性フィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は透明導電性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、画像表示素子として液晶表示素子が注目され、その用途の1つとして、携帯用の電子手帳、情報端末などへの応用が期待されている。これらの携帯用の電子手帳、情報端末などの入力装置としては、液晶表示素子の上に透明なタッチパネルを載せたもの、とくに価格などの点から抵抗方式のタッチパネルが一般に用いられている。

【0003】 前記抵抗方式のタッチパネルとして、透明導電性フィルムと透明導電膜付ガラスが適当なギャップで隔てられた構造のものが一般に用いられており、従来、PETフィルム上に透明導電膜として酸化インジウムと酸化スズとの複合酸化物（以下、ITOという）膜を形成したものが一般に用いられている。

【0004】 これらの透明導電性フィルムを透明タッチパネルに用いたばあいの最も大きな問題点として、透明タッチパネルにタッチした際に生じる縞状のニュートンリングの発生があげられる。

【0005】 このニュートンリングの発生を抑える技術として、たとえば特開平8-77871号公報に開示されているように、透明導電性フィルムの透明導電膜側に、中心線粗さ(Ra)が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ で、か

つ最大高さ(Rmax)が $0.6 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲の微細な凹凸を無数に付与する技術が公知である。

【0006】 また、ニュートンリングの防止を直接目的にはしていないが、特開平5-338086号公報に開示されているように、Raが $0.06 \sim 5 \mu\text{m}$ で、光線透過率80%以上、ヘイズ率20%以下の透明導電性フィルムも同様な技術として公知である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 近年、画像表示素子の画質の向上への要求が益々厳しくなっているのに伴い、タッチパネルに関しても要求される品質が益々厳しくなっている。そのため、前記のごとき従来技術の範囲内で作製し、従来のニュートンリングの基準では限度内であったものが、最近では問題にされるようになったり、あるいは、従来技術の後者のように、通常の透明導電性フィルムでは20%程度のヘイズ率まで許容されているのに対して、タッチパネルなどの一部の用途に使用されるばあいには、ヘイズ率の許容範囲が狭く、最近では5%程度以下に抑えるよう要求されるようになってきており、可能な限りヘイズ率をあげないで、ニュートンリングを発生させない透明導電性フィルムが望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、前記の従来技術が有する問題点について鋭意検討を重ねた結果、所定の粒径を有するフィラーをある密度で分散させたコーティング剤を所定の膜厚でフィルム表面にコーティングすることにより、ヘイズ率をほとんどあげることなく、ニュートンリングの発生を抑えられることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は、透明プラスチックフィルム上に、平均粒径が $1.0 \sim 4 \mu\text{m}$ のフィラーを数平均密度 $500 \sim 3000$ 個/ mm^2 含む膜厚 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ のコーティング層、ついで透明導電膜層がこの順に形成されてなる透明導電性フィルム（請求項1）、前記透明導電性フィルムのヘイズ率が5%以下である請求項1記載の透明導電性フィルム（請求項2）、前記コーティング層が、UV硬化型アクリル系ハードコート剤またはUVもしくは熱硬化型シリコン系ハードコート剤からなり、該コーティング層中に含まれるフィラーが、それぞれアクリル系樹脂からなるフィラーおよびシリコン系樹脂からなるフィラーである請求項1または2記載の透明導電性フィルム（請求項3）、前記透明プラスチックフィルムがポリアリレートフィルムである請求項1、2または3記載の透明導電性フィルム（請求項4）、前記透明導電膜層が、酸化インジウムまたはこれと酸化スズとの複合酸化物であり、DCマグネトロンスパッター法で成膜された層である請求項1、2、3または4記載の透明導電性フィルム（請求項5）、および前記透明導電性フィルムが透明タッチパネルに用いられる請求項1、2、3、4または5記載の透明導電性フィルム（請

求項6)に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における透明プラスチックフィルムとしては、通常はポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムが用いられるが、近年とくに画質向上への要求が厳しくなっており、光学的に等方性なフィルムが要求されるばあいが増加する傾向にある。このようなばあいには、光弾性係数の小さなポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAR)、ポリスルホン(PSF)などを溶液キャスト法を用いてフィルム化したフィルムが好ましく用いられる。これらの中では、耐熱性、耐溶剤性、ITOとの密着性などの点から、PARフィルムが好ましい。

【0011】前記透明プラスチックフィルムの厚さとしては、通常20~200 μ m、さらには30~100 μ mのものが使用される。

【0012】前記透明導電膜層としては、酸化スズ、酸化亜鉛などの金属酸化物にドーピングを行なって導電性を高めたものからの層が一般的に用いられるが、導電性、エッチング性などの点から酸化インジウムまたはこれと酸化スズとの複合酸化物(ITO)からの層が好ましい。

【0013】前記透明導電膜層の抵抗は、タッチパネルに用いられるばあい、位置検出精度の点から、シート抵抗100 Ω /□以上が用いられるが、300 Ω /□以上が好ましい。前記抵抗値を前記金属酸化物系の透明導電膜層を形成してうるためには、材料の種類にもよるが、一般的には膜厚を50nm以下、さらには30nm以下に抑える必要がある。なお、膜厚にはとくに下限はないが、膜厚を薄くしすぎると、抵抗の安定性がわるくなる、あるいは抵抗のばらつきが大きくなるなどの点から、通常、とくに限定されないが、5nm以上、さらに10nm以上の膜厚が用いられる。

【0014】前記透明導電膜層の形成方法としては、DCマグネトロンスパッター法、EB蒸着法、CVD法などの方法があげられるが、これらの中でも抵抗安定性、フィルムに対する密着性が良好である点から、DCマグネトロンスパッター法が好ましい。

【0015】本発明の透明導電性フィルムにおいては、前記透明プラスチックフィルムと前記透明導電膜層との間に、フィラーを含むコーティング層が介在せしめられている。

【0016】前記フィラーを含むコーティング層を形成するためのコーティング剤にはとくに限定はないが、透明導電膜層を形成する際の真空プロセス中に脱ガスが少ないものが好ましいことはいうまでもない。このような点から、熱硬化型あるいはUV硬化型のシリコン系ハードコート剤、あるいはUV硬化型アクリル系ハードコート剤が好ましい。とくにUV硬化型ハードコート剤は熱硬化型ハードコート剤と比較して生産性が極めて高い

ため、UV硬化型アクリル系ハードコート剤およびUV硬化型シリコン系ハードコート剤が好ましい。

【0017】なお、前記ハードコート剤とは、プラスチックフィルムの表面が傷つくのを防止するためにフィルム表面を硬度の大きな被膜で覆うもので、一般には3次元架橋構造を持つ高分子膜を表面にコーティングする。

【0018】前記UV硬化型アクリル系ハードコート剤の具体例としては、たとえば藤倉化成(株)製VB2103U、大日精化(株)製EXY-26などがあげられる。

【0019】また、前記UV硬化型シリコン系ハードコート剤の具体例としては、たとえば東芝シリコン(株)製UVHC8552、8553、8555などがあげられる。

【0020】さらに、前記熱硬化型シリコン系ハードコート剤の具体例としては、たとえば東芝シリコン(株)製AS4000、PHC587などがあげられる。

【0021】前記フィラーを含むコーティング層の厚さ(透明プラスチックフィルム表面からコーティング層のマトリックス部分の表面までの厚さ)は、1~3 μ mである。コーティング層の厚さが1 μ m未満になるとヘイズ率が極めて大きくなり、3 μ mをこえると、コーティング剤に埋もれてしまうフィラーが多くなり、フィラーを添加する効果が低減される。

【0022】前記フィラーとしては、コーティング剤中のマトリックス成分と接着性が良いものまたは易接着処理などを施したものであり、屈折率がマトリックス成分に近い値で光学的に透明な材質であるのが好ましく、さらにコーティング剤と同じ材質のアクリル系樹脂からのフィラーまたはシリコン系樹脂からのフィラーであるのが好ましい。

【0023】前記フィラーの粒径としては、一般的にフィラーは粒径分布を持つため厳密に規定することは困難であるが、平均粒径を1 μ m未満にするとフィラーがコーティング剤中に埋もれてしまうため、有効な凹凸が形成されず、ニュートンリングを完全に消去させることができない。また、平均粒径を4 μ mをこえて大きくすると、ニュートンリングを完全に消去することは可能であるが、ヘイズ率が5%をこえて高くなりすぎる。透明導電性フィルムのヘイズ率は、一般的に小さいほど好ましいが、ニュートンリングを消去するために表面に微少な凹凸を作るとヘイズ率は大きくなるため、ヘイズ率とニュートンリングの消去効果の両者とも満足するようにするのが好ましい。透明タッチパネルへ応用し、表示素子と組み合わせて使用するばあい、表示品質を落とさないためにヘイズ率を5%以下、さらに3%以下に抑えるのが好ましいため、フィラーの平均粒径は最大でも4 μ m以下、さらには3 μ m以下に抑えることが好ましい。また、コーティング層の厚さの1~2.0倍にするのが好

ましい。

【0024】前記フィラーの量は、あまり少なくすると平坦な部分の割合が大きくなり、ニュートンリングの消去効果が小さくなるため、単位面積当たりの数平均密度が500個/mm²以上、さらには800個/mm²以上であるのが好ましい。また、フィラーの量を多くすると、ニュートンリングの消去には有効であるが、フィラー量の増加に伴いヘイズ率も増加するため、単位面積当たりの数平均密度を3000個/mm²以下、さらには2500個/mm²以下にするのが好ましい。

【0025】前記のごときコーティング剤におけるフィラー密度は、フィラー量以外にフィラー平均粒径、粒径分布などにより変わるため、厳密に規定することは困難であるが、通常、マトリックス成分（固形分）に対して0.5～3重量%の範囲である。

【0026】前記フィラーを含むコーティング層を形成する方法にはとくに限定はなく、所定の厚さのコーティング層を形成することができる限りいずれの方法でもよい。

【0027】本発明の透明導電性フィルムは、たとえば透明タッチパネルに用いられる透明導電性フィルムとして好適に使用しうる。

【0028】本発明の透明導電性フィルムの好ましい実施の態様としては、透明プラスチックフィルム上に、平均粒径が1.0～4μmのフィラーを数平均密度500～3000個/mm²含む膜厚1～3μmのUV硬化型ハードコート剤からのコーティング層、ついで透明導電膜層がこの順に形成されてなり、前記フィラーがUV硬化型ハードコート剤と同種の樹脂からなるヘイズ率が5%以下の透明導電性フィルムがあげられる。このばあいには、透明導電性フィルムのヘイズ率の低下が少なく、ニュートンリングをほぼ完全に消去することができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の導電性フィルムを実施例に基づいて説明する。

【0030】実施例1

厚さ75μmのポリアリレートフィルム上に、PMMA（ポリメチルメタクリレート、アクリル系樹脂）製、平均粒径3.0μmのフィラーを混ぜたアクリル系UV硬化型ハードコート剤（藤倉化成（株）製VB2103U）をコーティングした。コーティング前後の重量差からコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は2.5μmであった。また、光学顕微鏡による観察の結果、フィラー密度は2500個/mm²であった。ヘイズメーターによりヘイズ率を測定したところ、5.0%であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて観察したところ、Raは0.05μmから0.5μm、Rzは0.4μmから2.5μmであった。

【0031】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲ

ットとして酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。成膜レートから算出したITO膜の膜厚は約20nmであった。また、ITO膜のシート抵抗を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、450±10Ω/□であった。

【0032】つぎに、えられた試料を高さ10μmのドットスパーサーを5mm間隔に印刷したガラス基板に貼り付け、蛍光灯下でニュートンリングの観察を行なった。

【0033】結果を表1に示す。

【0034】表1中、ニュートンリングの観察結果の評価は、下記基準にしたがって行なった。

【0035】◎：全くニュートンリングが見られない
○：部分的に若干ニュートンリングが見られるものの概ね問題のないレベル

△：改善は見られるもののニュートンリングが見られるもの

×：全く改善策が行なわれなかったばあい

【0036】実施例2

厚さ50μmのポリカーボネートフィルム上に、PMM A製、平均粒径2.0μmのフィラーを混ぜたアクリル系UV硬化型ハードコート剤（大日精化（株）製EXY-26）をコーティングした。コーティング前後の重量差からコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は2.0μmであった。また、光学顕微鏡による観察の結果、フィラー密度は1500個/mm²であった。ヘイズメーターによりヘイズ率を測定したところ、2.0%であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて観察したところ、Raは0.04μmから0.4μm、Rzは0.3μmから1.5μmであった。

【0037】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲットとして酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。成膜レートから算出したITO膜の膜厚は約20nmであった。また、ITO膜のシート抵抗を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、450±10Ω/□であった。

【0038】つぎに、えられた試料を用いて実施例1と同様にしてニュートンリングの観察を行ない、評価した。

【0039】結果を表1に示す。

【0040】実施例3

厚さ50μmのポリカーボネートフィルム上に、シリコン樹脂製、平均粒径1.2μmのフィラーを混ぜたシリコン系UV硬化型ハードコート剤（東芝シリコン（株）製UVHC8563）をコーティングした。コーティング前後の重量差からコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は1.2μmであった。また、光学顕微

鏡による観察の結果、フィラー密度は1500個/mm²であった。ヘイズメーターによりヘイズ率を測定したところ、1.0%であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて観察したところ、Raは0.04μmから0.3μm、Rzは0.3μmから1.0μmであった。

【0041】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲットとして酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。成膜レートから算出したITO膜の膜厚は約20nmであった。また、ITO膜のシート抵抗を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、450±10Ω/□であった。

【0042】つぎに、えられた試料を用いて実施例1と同様にしてニュートンリングの観察を行ない、評価した。

【0043】結果を表1に示す。

【0044】実施例4

厚さ50μmのポリアリレートフィルム上に、PMMA製、平均粒径2.0μmのフィラーを混ぜたアクリル系UV硬化型ハードコート剤（大日精化（株）製EXY-26）をコーティングした。コーティング前後の重量差からコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は2.0μmであった。また、光学顕微鏡による観察の結果、フィラー密度は600個/mm²であった。ヘイズメーターによりヘイズ率を測定したところ、0.7%であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて観察したところ、Raは0.04μmから0.4μm、Rzは0.3μmから1.5μmであった。

【0045】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲットとして酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。成膜レートから算出したITO膜の膜厚は約20nmであった。また、ITO膜のシート抵抗を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、450±10Ω/□であった。

【0046】つぎに、えられた試料を用いて実施例1と同様にしてニュートンリングの観察を行ない、評価した。

【0047】結果を表1に示す。

【0048】実施例5

厚さ50μmのポリアリレートフィルム上に、PMMA製、平均粒径2.0μmのフィラーを混ぜたアクリル系UV硬化型ハードコート剤（藤倉化成（株）製VB2103U）をコーティングした。コーティング前後の重量差からコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は2.0μmであった。また、光学顕微鏡による観察の結果、フィラー密度は2500個/mm²であった。ヘイ

ズメーターによりヘイズ率を測定したところ、3.0%であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて観察したところ、Raは0.04μmから0.4μm、Rzは0.3μmから1.5μmであった。

【0049】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲットとして酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。成膜レートから算出したITO膜の膜厚は約20nmであった。また、ITO膜のシート抵抗を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、450±10Ω/□であった。

【0050】つぎに、えられた試料を用いて実施例1と同様にしてニュートンリングの観察を行ない、評価した。

【0051】結果を表1に示す。

【0052】比較例1

厚さ75μmのポリアリレートフィルム上にアクリル系UV硬化型ハードコート剤（大日精化（株）製EXY-26）をコーティングした。コーティング前後の重量差からコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は2.0μmであった。ヘイズメーターによりヘイズ率を測定したところ、0.1%以下であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて観察したところ、Raは0.04μmから0.07μm、Rzは約0.1μmであった。

【0053】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲットとして酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。

【0054】モニター用に同時に成膜を行なったミラー研磨したSiウェハーを用いてITO膜の膜厚をエリプソメーターを用いて測定したところ、40nmであった。また、ITO膜の抵抗を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、200±10Ω/□であった。

【0055】つぎに、えられた試料を用いて実施例1と同様にしてニュートンリングの観察を行ない、評価した。

【0056】結果を表1に示す。

【0057】比較例2

厚さ50μmのポリアリレートフィルム上に、PMMA製、平均粒径2.0μmのフィラーを混ぜたアクリル系UV硬化型ハードコート剤（大日精化（株）製EXY-26）をコーティングした。コーティング前後の重量差よりコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は2.0μmであった。また、光学顕微鏡による観察の結果、フィラー密度は100個/mm²であった。ヘイズメーターによりヘイズ率を測定したところ、0.5%であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて

観察したところ、 R_a は $0.04\mu\text{m}$ から $0.4\mu\text{m}$ 、 R_z は $0.3\mu\text{m}$ から $1.5\mu\text{m}$ であった。

【0058】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲットとしては酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。成膜レートから算出したITO膜の膜厚は約20nmであった。また、ITO膜のシート抵抗を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、 $450\pm10\Omega/\square$ であった。

【0059】つぎに、えられた試料を用いて実施例1と同様にしてニュートンリングの観察を行ない、評価した。

【0060】結果を表1に示す。

【0061】比較例3

厚さ $50\mu\text{m}$ のポリアリレートフィルム上に、PMMA製、平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ のフィラーを混ぜたアクリル系UV硬化型ハードコート剤（大日精化（株）製EXY-26）をコーティングした。コーティング前後の重量差からコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は $3.0\mu\text{m}$ であった。また、光学顕微鏡による観察の結果、フィラー密度は約1000個/ mm^2 であった。ヘイズメーターによりヘイズ率を測定したところ、10.0%であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて観察したところ、 R_a は $0.04\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ 、 R_z は $0.3\mu\text{m}$ から $3.0\mu\text{m}$ であった。

【0062】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲットとしては酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。成膜レートから算出したITO膜の膜厚は約20nmであった。また、ITO膜のシート抵抗

を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、 $450\pm10\Omega/\square$ であった。

【0063】つぎに、えられた試料を用いて実施例1と同様にしてニュートンリングの観察を行ない、評価した。

【0064】結果を表1に示す。

【0065】比較例4

厚さ $50\mu\text{m}$ のポリアリレートフィルム上に、PMMA製、平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ のフィラーを混ぜたアクリル系UV硬化型ハードコート剤（大日精化（株）製EXY-26）をコーティングした。コーティング前後の重量差からコーティング層の膜厚を求めたところ、膜厚は $0.5\mu\text{m}$ であった。また、光学顕微鏡による観察の結果、フィラー密度は1500個/ mm^2 であった。ヘイズメーターによりヘイズ率を測定したところ、10.0%であった。また、この試料の表面形状を3次元SEMを用いて観察したところ、 R_a は $0.04\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ 、 R_z は $0.3\mu\text{m}$ から $3.0\mu\text{m}$ であった。

【0066】つぎに、コーティング層の上にDCマグネトロンスパッター法によりITO膜を形成した。ターゲットとしては酸化スズを10重量%添加した酸化インジウムを用い、酸素を5容量%添加したアルゴン雰囲気下で成膜を行なった。成膜レートから算出したITO膜の膜厚は約20nmであった。また、ITO膜のシート抵抗を4探針式抵抗測定装置を用いて測定したところ、 $450\pm10\Omega/\square$ であった。

【0067】つぎに、えられた試料を用いて実施例1と同様にしてニュートンリングの観察を行ない、評価した。

【0068】結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

表 1

実施例 番 号		フィラー材質 (平均粒径 (μm))	コーティング材質 (膜厚 (μm))	フィラー密度 (個/mm ²)	Ra (μ m)	Rz (μ m)	ヘイズ (%)	ニュートン リング
1		アクリル系 (3.0)	アクリル系 (2.5)	2500	0.05~0.5	0.4~2.5	5.0	◎
2		アクリル系 (2.0)	アクリル系 (2.0)	1500	0.04~0.4	0.3~1.5	2.0	◎
3		シリコン系 (1.2)	シリコン系 (1.2)	1500	0.04~0.3	0.3~1.0	1.0	◎
4		アクリル系 (2.0)	アクリル系 (2.0)	600	0.04~0.4	0.3~1.5	0.7	○
5		アクリル系 (2.0)	アクリル系 (2.0)	2500	0.04~0.4	0.3~1.5	3.0	◎
比 較 例	1	無し	アクリル系 (2.0)	—	0.04~0.07	約 0.1	0.1 以下	×
	2	アクリル系 (2.0)	アクリル系 (2.0)	100	0.04~0.4	0.3~1.5	0.5	×
	3	アクリル系 (5.0)	アクリル系 (3.0)	1000	0.04~1.0	0.3~3.0	10.0	○~◎
	4	アクリル系 (2.0)	アクリル系 (0.5)	1500	0.04~1.0	0.3~3.0	10.0	×~△

【0070】表1の結果から、本発明によるとヘイズ率を大きく低下させることなくニュートンリングを有効に消去できることがわかる。また、本発明の範囲をはずれると、比較例2のように全く効果がみられない、あるいは比較例3、4のようにニュートンリングに対しては改善が見られるもののヘイズ率が非常に大きくなってしま

うことがわかる。

【0071】

【発明の効果】本発明の透明導電性フィルムを用いると、ヘイズ率を大きく低下させることなくニュートンリングを有効に消去できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/18

B 3 2 B 27/18

J

27/36

1 0 2

27/36

1 0 2

C 0 8 J 7/04

C 0 8 J 7/04

K

D

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

D

14/35

14/35

Z

H 0 1 B 5/14

H 0 1 B 5/14

A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-036452

(43)Date of publication of application : 05.02.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/20
B32B 7/02
C08F 2/44
C08F 2/46
C08J 7/04
// C08L101:00

(21)Application number : 2000-220427

(71)Applicant : LINTEC CORP

(22)Date of filing : 21.07.2000

(72)Inventor : ONOZAWA YUTAKA
MARUOKA SHIGENOBU
SHIYOJI SATORU

(54) HIGHLY MINUTE ANTIDAZZLE HARD COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly minute antidazzle hard coating film capable of giving excellent antidazzleness without lowering a display image quality of a highly minute liquid crystal display unit and having good visibility in the case of being used as various type display.

SOLUTION: The highly minute antidazzle hard coating film comprises a hard coating layer containing (A) a curable resin by exposure to ionizing radiation, (B) silica particles having a mean particle size of 0.5 to 5 μ m of 2 to 25 pts.wt., and (C) fine particles having a mean particle size of 1 to 60 nm of 10 to 200 pts.wt., on a base film so that its haze value is 3% or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-36452

(P2002-36452A)

(43) 公開日 平成14年2月5日 (2002. 2. 5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 3 2 B 27/20		B 3 2 B 27/20	Z 4 F 0 0 6
7/02	1 0 3	7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 J 0 1 1
2/46		2/46	
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	M
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-220427 (P2000-220427)

(22) 出願日 平成12年7月21日 (2000. 7. 21)

(71) 出願人 000102980

リンテック株式会社

東京都板橋区本町23番23号

(72) 発明者 小野澤 豊

埼玉県川越市市場2180-10

(72) 発明者 丸岡 重信

埼玉県浦和市白幡4-20-1 4-301

(72) 発明者 所司 悟

埼玉県越谷市袋山1459-1 マイキャッスル越谷405号

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高精細防眩性ハードコートフィルム

(57) 【要約】

【課題】 高精細な液晶表示体の表示画質を低下させることなく、優れた防眩性を付与することができ、各種ディスプレイに使用した際に視認性が良好な高精細防眩性ハードコートフィルムを提供する。

【解決手段】 基材フィルム上に、(A) 電離放射線照射による硬化樹脂と、その100重量部当たり、(B) 平均粒径0.5~5 μ mのシリカ粒子2~25重量部及び

(C) 平均粒径1~60nmの微粒子10~200重量部とを含むハードコート層を有し、かつヘイズ値が3%以上である高精細防眩性ハードコートフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材フィルム上に、(A) 電離放射線照射による硬化樹脂と、その 100 重量部当たり、(B) 平均粒径 0.5～5 μm のシリカ粒子 2～25 重量部及び (C) 平均粒径 1～60 nm の微粒子 10～200 重量部とを含むハードコート層を有し、かつヘイズ値が 3% 以上であることを特徴とする高精細防眩性ハードコートフィルム。

【請求項 2】 60° グロスが 100 以下である請求項 1 記載の高精細防眩性ハードコートフィルム。

【請求項 3】 透過鮮明度の合計値が 100 以上である請求項 1 又は 2 記載の高精細防眩性ハードコートフィルム。

【請求項 4】 全光線透過率が 70% 以上である請求項 1、2 又は 3 記載の高精細防眩性ハードコートフィルム。

【請求項 5】 ハードコート層上に、反射防止層を設ける請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の高精細防眩性ハードコートフィルム。

【請求項 6】 基材フィルムのハードコート層とは反対側の面に粘着剤層を設けてなる請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の高精細防眩性ハードコートフィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は高精細防眩性ハードコートフィルムに関し、さらに詳しくは、高精細な液晶表示体などの表示画質を低下させることなく、優れた防眩性を付与することができ、各種ディスプレイに使用した際に視認性が良好である上、表面硬度が大きく、表面保護用フィルムとしても利用可能な高精細防眩性ハードコートフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ディスプレイに使用される液晶表示体は高画質を得るために、高精細化へ進みつつあり、この液晶表示体の高精細化に伴い、関連部材もそれに対応する必要にせまられている。この関連部材としては、特に防眩性ハードコートフィルムが挙げられる。CRT や液晶表示体などのディスプレイにおいては、画面に外部から光が入射し、この光が反射して（グレアあるいはガラスキなどといわれる）表示画像を見ずらくすることがあり、特に近年、フラットパネルディスプレイの大型化に伴い、上記問題を解決することが、ますます重要な課題となってきた。このような問題を解決するために、これまで種々のディスプレイに対して、様々な防眩処置がとられている。その一つとして、例えば液晶表示体における偏光板に使用されるハードコートフィルムや各種ディスプレイ保護用ハードコートフィルムなどに対し、その表面を粗面化する防眩処理が施されている。このハードコートフィルムの防眩処理方法は、一般に、(1) ハードコート層を形成するための硬化時に物

理的方法で表面を粗面化する方法と、(2) ハードコート層形成用のハードコート剤にフィラーを混入する方法とに大別することができる。これらの 2 つの方法の中で、後者のハードコート剤にフィラーを混入する方法が主流であり、そして、フィラーとしては、主にシリカ粒子が用いられている。シリカ粒子が使用される理由としては、得られたハードコートフィルムの白色度が低いこと及びコート剤に混入させた際に分散性が良好であることなどが挙げられる。しかしながら、液晶表示体が高精細である場合、上記防眩性ハードコートフィルムとして、従来の高精細でないもの（風合いが粗いもの）を使用すると、液晶表示体が折角高精細のものであっても、その画質が低下するのを免れないという問題が生じる。したがって、高精細な液晶表示体のもつ高画質を得るためには、高精細な防眩性ハードコートフィルムが必要となる。従来の防眩性ハードコートフィルムにおいては、通常平均粒径 1～2.5 μm 程度のシリカ粒子が用いられてきた。このシリカ粒子は防眩性には優れているものの、近年の高精細化された液晶表示体などには対応できず、その表示画質を低下させていた。このように、フィラーとして平均粒径 1～2.5 μm のシリカ粒子を単体で用いた防眩性ハードコートフィルムにおいては、近年の高精細化された液晶表示体の画質を低下させることなく、優れた防眩性を付与し得るものは、見出されていないのが実状である。また、前記 (1) の硬化時に物理的方法で表面を粗面化する方法においては、操作が煩雑である上、やはり上記と同様に視認性が十分ではないなどの欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、高精細な液晶表示体などの表示画質を低下させることなく、優れた防眩性を付与することができ、各種ディスプレイに使用した際に視認性が良好である上、表面保護用フィルムとしても利用可能な高精細防眩性ハードコートフィルムを提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の優れた機能を有する高精細防眩性ハードコートフィルムを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、ハードコート層として、電離放射線照射による硬化樹脂と、特定量の平均粒径 0.5～5 μm のシリカ粒子及び平均粒径 1～60 nm の微粒子とを含むものを有し、かつヘイズ値がある値以上のハードコートフィルムが、その目的に適合し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) 基材フィルム上に、(A) 電離放射線照射による硬化樹脂と、その 100 重量部当たり、(B) 平均粒径 0.5～5 μm のシリカ粒子 2～25 重量部及び (C) 平均粒径 1～60 nm の微粒子 10～200 重量部とを含むハードコート層を

有し、かつヘイズ値が3%以上であることを特徴とする高精細防眩性ハードコートフィルム、(2) 60°グロスが100以下である第1項記載の高精細防眩性ハードコートフィルム、(3) 透過鮮明度の合計値が100以上である第1項又は第2項記載の高精細防眩性ハードコートフィルム、(4) 全光線透過率が70%以上である第1項、第2項又は第3項記載の高精細防眩性ハードコートフィルム、(5) ハードコート層上に、反射防止層を設けてなる第1項ないし第4項のいずれかに記載の高精細防眩性ハードコートフィルム、及び(6) 基材フィルムのハードコート層とは反対側の面に粘着剤層を設けてなる第1項ないし第5項のいずれかに記載の高精細防眩性ハードコートフィルム、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の高精細防眩性ハードコートフィルムにおける基材フィルムについては特に制限はなく、従来光学用ハードコートフィルムの基材として公知のプラスチックフィルムの中から適宜選択して用いることができる。このようなプラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ジアセチルセルロースフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、アセチルセルロースブチレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリアミドフィルム、アクリル樹脂フィルム等を挙げることができる。これらの基材フィルムは、透明、半透明のいずれであってもよく、また、着色されていてもよいし、無着色のものでもよく、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば液晶表示体の保護用として用いる場合には、無色透明のフィルムが好適である。これらの基材フィルムの厚さは特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常15~250 μ m、好ましくは30~200 μ mの範囲である。また、この基材フィルムは、その表面に設けられる層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。本

発明の高精細防眩性ハードコートフィルムは、上記基材フィルム上にハードコート層を有するものであって、該ハードコート層は、(A)電離放射線照射による硬化樹脂中に、(B)シリカ粒子及び(C)微粒子が均質に分散されてなるものである。前記ハードコート層は、該

(A)成分形成用の電離放射線硬化性化合物と、(B)成分のシリカ粒子と、(C)成分の微粒子と、さらに所望により光重合開始剤などを含むハードコート層形成用塗工液を、基材フィルム上にコーティングして塗膜を形成させ、電離放射線を照射して、該塗膜を硬化させることにより、形成することができる。

【0006】前記(A)成分形成用の電離放射線硬化性化合物としては、例えば光重合性プレポリマー及び/又は光重合性モノマーを挙げることができる。上記光重合性プレポリマーには、ラジカル重合型とカチオン重合型があり、ラジカル重合型の光重合性プレポリマーとしては、例えばポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリオールアクリレート系などが挙げられる。ここで、ポリエステルアクリレート系プレポリマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。エポキシアクリレート系プレポリマーは、例えば、比較的分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、(メタ)アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。ウレタンアクリレート系プレポリマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。さらに、ポリオールアクリレート系プレポリマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。これらの光重合性プレポリマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。一方、カチオン重合型の光重合性プレポリマーとしては、エポキシ系樹脂が通常使用される。このエポキシ系樹脂としては、例えばビスフェノール樹脂やノボラック樹脂などの多価フェノール類にエピクロルヒドリンなどでエポキシ化した化合物、直鎖状オレフィン化合物や環状オレフィン化合物を過酸化合物などで酸化して得られた化合物などが挙げられる。

【0007】また、光重合性モノマーとしては、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレン

グリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ (メタ) アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート、イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどの多官能アクリレートが挙げられる。これらの光重合性モノマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、前記光重合性プレポリマーと併用してもよい。

【0008】一方、所望により用いられる光重合開始剤としては、ラジカル重合型の光重合性プレポリマーや光重合性モノマーに対しては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、*p*-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、*p*-ジメチルアミン安息香酸エステルなどが挙げられる。また、カチオン重合型の光重合性プレポリマーに対する光重合開始剤としては、例えば芳香族スルホニウムイオン、芳香族オキソスルホニウムイオン、芳香族ヨードニウムイオンなどのオニウムと、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェー

ト、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネートなどの陰イオンとからなる化合物が挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、その配合量は、前記光重合性プレポリマー及び/又は光重合性モノマー100重量部に対して、通常0.2~10重量部の範囲で選ばれる。

【0009】次に、(B)成分のシリカ粒子としては、平均粒径が0.5~5 μ mのものが用いられる。この平均粒径が0.5 μ m未満のものは二次凝集が起こりやすいし、5 μ mを超えるとハードコート層の表面が粗くなって、視認性が低下し、本発明の目的が達せられない。二次凝集の防止及び視認性を考慮すると、このシリカ粒子の平均粒径は0.8~4 μ mの範囲が好ましく、特に1~3 μ mの範囲が好適である。このシリカ粒子は、前記電離放射線硬化性化合物100重量部に対し、2~25重量部の範囲で用いられる。この量が2重量部未満では60°グロスが100より大きくなり、十分な防眩性が得られないし、25重量部を超えると透過鮮明度の合計値が100未満となり、表示画質が低下する。防眩性及び表示画質の低下防止などを考慮すると、このシリカ粒子の好ましい使用量は2.5~20重量部であり、特に3~15重量部の範囲が好適である。さらに、(C)成分の微粒子としては、平均粒径が1~60nmの範囲にあるものが用いられる。前記シリカ粒子を単独で使用する場合(従来品)、良好な防眩性が得られるが、その反面、透過鮮明度が低く、表示画質が低下するのを免れないという問題があった。該(C)成分の微粒子はシリカ粒子のもつ良好な防眩性を維持すると共に、透過鮮明度を向上させて、表示画質の低下を抑制し、さらにその種類によってはハードコート層面の表面抵抗率を低下させ帯電防止性をも向上させる効果を奏するものである。この微粒子の平均粒径が前記範囲を逸脱すると、このような効果が十分に発揮されない。該効果の点から、この微粒子の好ましい平均粒径は5~50nmの範囲であり、特に10~30nmの範囲が好適である。この

(C)成分の微粒子は、例えば2種以上の金属を含む複合酸化物であってもよいし、単一の金属を含む酸化物であってもよい。このような微粒子としては、例えば Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 PbO 、 SnO_2 、 Ho_2O_3 、 SrO 、 Bi_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 Yb_2O_3 などの単一金属酸化物微粒子、 Al_2O_3/MgO 、 $BaTiO_3$ 、 Y_2O_3/Eu 、アンチモン酸亜鉛などの複合金属酸化物微粒子を挙げることができる。これらの微粒子の中で、アンチモン酸亜鉛微粒子及び SiO_2 微粒子が好適である。該アンチモン酸亜鉛微粒子は、例えば商品名「セルナックスシリーズ」[日産化学工業(株)製]として、 SiO_2 微粒子は、例えば商品名「オスカールシリーズ」[触媒化成工業(株)製]として、ゾルの形態で市販されており、容易に入手すること

ができる。これらの微粒子は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、この(C)成分の微粒子は、前記電離放射線硬化性化合物100重量部に対し、10～200重量部の範囲で用いられる。この量が10重量部未満では、透過鮮明度の合計値が100未満となり、表示画質の低下を抑制する効果が十分に発揮されないし、200重量部を超えると全光線透過率が70%未満となり、透明性が悪化する。透過鮮明度の合計値及び全光線透過率などを考慮すると、この微粒子の好ましい使用量は20～150重量部であり、特に30～120重量部の範囲が好適である。

【0010】本発明において用いられるハードコート層形成用塗工液は、必要に応じ、適当な溶剤中に、前記の電離放射線硬化性化合物、シリカ粒子、微粒子及び所望により用いられる各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤などを、それぞれ所定の割合で加え、溶解又は分散させることにより、調製することができる。この際用いる溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロンなどのケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、エチルセロソルブなどのセロソルブ系溶剤などが挙げられる。このようにして調製された塗工液の濃度、粘度としては、コーティング可能な濃度、粘度であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。次に、基材フィルム的一方の面に、上記塗工液を、従来公知の方法、例えばバーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などを用いて、コーティングして塗膜を形成させ、乾燥後、これに電離放射線を照射して該塗膜を硬化させることにより、ハードコート層が形成される。電離放射線としては、例えば紫外線や電子線などが挙げられる。上記紫外線は、高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ、キセノンランプなどで得られ、照射量は、通常100～500mJ/cm²であり、一方電子線は、電子線加速器などによって得られ、照射量は、通常150～350kVである。この電離放射線の中では、特に紫外線が好適である。なお、電子線を使用する場合は、重合開始剤を添加することなく、硬化膜を得ることができる。このようにして形成されたハードコート層の厚さは0.5～20μmの範囲が好ましい。この厚さが0.5μm未満ではハードコートフィルムの耐スクラッチ性が十分に発揮されないおそれがあるし、また20μmを超えると60°グロスが高くなるおそれがある。耐スクラッチ性及び60°グロスのバランスなどの面から、このハードコート層のより好ましい厚さは1～15μmの範囲であり、特に

2～10μmの範囲が好適である。

【0011】本発明の高精細防眩性ハードコートフィルムにおいては、ヘイズ値及び60°グロスが防眩性の指標となり、ヘイズ値は3%以上が必要であり、また60°グロスは100以下が好ましい。ヘイズ値が3%未満では十分な防眩性が発揮されないし、また、60°グロスが100を超えると表面光沢度が大きく(光の反射が大きい)、防眩性に悪影響を及ぼす原因となる。ただし、ヘイズ値があまり高すぎると光透過性が悪くなり、好ましくない。また、透過鮮明度の合計値は100以上が好ましい。この透過鮮明度の合計値は表示画質、すなわち視認性の指標となり、この値が100未満では十分に良好な表示画質(視認性)が得られない。さらに、全光線透過率は70%以上が好ましく、70%未満では透明性が不十分となるおそれがある。防眩性、表示画質(視認性)、光透過性、透明性などのバランスの面から、ヘイズ値は、好ましくは3～40%、より好ましくは5～30%、60°グロスは、より好ましくは90以下、さらに好ましくは50～85、透過鮮明度の合計値は、より好ましくは150以上、さらに好ましくは200～300、全光線透過率は、より好ましくは75%以上、さらに好ましくは80～95%の範囲である。なお、これらの光学特性の測定方法については、後で説明する。本発明の高精細防眩性ハードコートフィルムにおいては、ハードコート層の硬度は、鉛筆硬度でH以上であるのが好ましく、鉛筆硬度でH以上であれば、ハードコートフィルムに必要な耐スクラッチ性を備えることができるが、耐スクラッチ性をより十分なものにするには、鉛筆硬度で2H以上のものが特に好適である。なお、鉛筆硬度の測定方法については、後で説明する。

【0012】本発明においては、必要により、前記ハードコート層の表面に、反射防止性を付与させるなどの目的で反射防止層、例えばシロキサン系被膜、フッ素系被膜などを設けることができる。この場合、該反射防止層の厚さは、0.05～1μm程度が適当である。この反射防止層を設けることにより、太陽光、蛍光灯などによる反射から生じる画面の映り込みが解消され、また、表面の反射率を抑えることで、全光線透過率が上がり、透明性が向上する。なお、反射防止層の種類によっては、帯電防止性の向上を図ることができる。なお、反射率の測定方法については、後で説明する。本発明の高精細防眩性ハードコートフィルムにおいては、基材フィルムのハードコート層とは反対側の面に、液晶表示体などの被着体に貼着させるための粘着剤層を形成させることができる。この粘着剤層を構成する粘着剤としては、光学用途用のもの、例えばアクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、シリコン系粘着剤が好ましく用いられる。この粘着剤層の厚さは、通常5～100μm、好ましくは10～60μmの範囲である。さらに、この粘着剤層の上に、剥離フィルムを設けることができる。この剥離フィ

ルムとしては、例えばグラシン紙、コート紙、ラミネート紙などの紙及び各種プラスチックフィルムに、シリコーン樹脂などの剥離剤を塗付したものなどが挙げられる。この剥離フィルムの厚さについては特に制限はないが、通常20～150 μ m程度である。

【0013】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、防眩性ハードコートフィルムの性能は、下記の方法に従って評価した。

(1) 全光線透過率及びヘイズ値

日本電色工業(株)製ヘイズメーターを使用し、JIS K 6714に準拠して測定する。

(2) 60° グロス

日本電色工業(株)製グロスメーターを使用し、JIS K 7105に準拠して測定する。

(3) 透過鮮明度の合計値

スガ試験機(株)製写像性測定器を使用し、JIS K 7105に準拠して測定する。4種類のスリットの合計値を透過鮮明度と表す。

(4) 鉛筆硬度

JIS K 5400に準拠して、手かき法により測定する。

(5) 耐スクラッチ性

スチールウール#0000でハードコートフィルムのコート層表面を擦りつけた際の変化を観察し、コート層に傷がつかない場合を○、コート層に傷が付いた場合を×とした。

(6) 反射率

(株)島津製作所製紫外可視分光光度計「UV-3101PC」を使用し、ハードコートフィルム表面における波長600nmの反射率を測定する。

【0014】実施例1

ペンタエリスリトールトリアクリレート〔東亜合成(株)製「アロニックM-305」〕100.0重量部、平均粒径1.6 μ mのシリカゲル粉体〔富士シリシア化学(株)製「サイリシア320」〕3.0重量部、光重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製「イルガキュア184」〕5.0重量部、平均粒径15nmのアンチモン酸亜鉛ゾル〔日産化学工業(株)製「セルナックスCX-Z610M-FA」〕、メタノール液、固形分濃度60重量%〕120.2重量部及びイソブチルアルコール132.0重量部を均一に混合し、固形分濃度約50重量%のハードコート層形成用塗工液を調製した。次に、厚さ188 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム〔東洋紡績(株)製「A4300」〕の表面に、上記塗工液を硬化膜厚が6 μ mになるように、マイヤーバーで塗工したのち、高圧水銀ランプで250mJ/cm²の紫外線を照射して防眩性ハードコートフィルムを作製した。こ

のハードコートフィルムの性能の評価結果を第1表に示す。

実施例2

ペンタエリスリトールトリアクリレート〔東亜合成(株)製「アロニックM-305」〕100.0重量部、平均粒径1.6 μ mのシリカゲル粉体〔富士シリシア化学(株)製「サイリシア320」〕5.0重量部、光重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製「イルガキュア184」〕5.0重量部、平均粒径15nmのアンチモン酸亜鉛ゾル〔日産化学工業(株)製「セルナックスCX-Z610M-FA」〕、メタノール液、固形分濃度60重量%〕122.5重量部及びイソブチルアルコール134.5重量部を均一に混合し、固形分濃度約50重量%のハードコート層形成用塗工液を調製した。以下、実施例1と同様にして防眩性ハードコートフィルムを作製した。このハードコートフィルムの性能の評価結果を第1表に示す。

【0015】実施例3

ペンタエリスリトールトリアクリレート〔東亜合成(株)製「アロニックM-305」〕100.0重量部、平均粒径1.6 μ mのシリカゲル粉体〔富士シリシア化学(株)製「サイリシア320」〕10.0重量部、光重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製「イルガキュア184」〕5.0重量部、平均粒径15nmのアンチモン酸亜鉛ゾル〔日産化学工業(株)製「セルナックスCX-Z610M-FA」〕、メタノール液、固形分濃度60重量%〕128.0重量部及びイソブチルアルコール140.6重量部を均一に混合し、固形分濃度約50重量%のハードコート層形成用塗工液を調製した。以下、実施例1と同様にして防眩性ハードコートフィルムを作製した。このハードコートフィルムの性能の評価結果を第1表に示す。

実施例4

ペンタエリスリトールトリアクリレート〔東亜合成(株)製「アロニックM-305」〕100.0重量部、平均粒径1.6 μ mのシリカゲル粉体〔富士シリシア化学(株)製「サイリシア320」〕10.0重量部、光重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製「イルガキュア184」〕5.0重量部、平均粒径21nmのアンチモン酸亜鉛ゾル〔日産化学工業(株)製「セルナックスCX-Z210IP」〕、イソプロピルアルコール液、固形分濃度20重量%〕154.2重量部及びイソプロピルアルコール26.8重量部を均一に混合し、固形分濃度約50重量%のハードコート層形成用塗工液を調製した。以下、実施例1と同様にして防眩性ハードコートフィルムを作製した。次に、この防眩性ハードコートフィルムの裏面に、アクリル系粘着剤〔リンテック(株)製

「PU-V」]を乾燥膜厚が20 μ mになるように塗工し、乾燥後、ポリエチレンテレフタレートフィルムにシリコン剥離処理した剥離フィルムを貼り合わせ、粘着シートを得た。上記ハードコートフィルムの性能の評価結果を第1表に示す。

実施例5

実施例1で得た防眩性ハードコートフィルムにおけるハードコート層上に、シロキサン系反射防止剤[コルコート(株)製「コルコートN-103X」、固形分濃度2重量%]を乾燥膜厚が0.1 μ mになるように、マイヤーバーで塗工したのち、100℃で1分間乾燥処理して、防眩性ハードコートフィルムを作製した。このハードコートフィルムの性能の評価結果を第1表に示す。

実施例6

ペンタエリスリトールトリアクリレート[東亜合成(株)製「アロニックM-305」]100.0重量部、平均粒径1.6 μ mのシリカゲル粉体[富士シリシア化学(株)製「サイリシア320」]10.0重量部、光重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン[チバ・スペシャリティー・ケミカルズ(株)製「イルガキュア184」]5.0重量部、平均粒径10~20nmのコロイド状シリカ粒子[触媒化成工業(株)製「オスカ1632」、エチルセロソルブ液、固形分濃度30重量%]183.3重量部及びエチルセロソルブ41.7重量部を均一に混合し、固形分濃度約50重量%のハードコート層形成用塗工液を調製した。以下、実施例1と同様にして防眩性ハードコートフィルムを作製した。このハードコートフィルムの性能の評価結果を第1表に示す。

第1表

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
ヘイズ値(%)	11.87	16.76	23.76	17.81	10.78	8.85
全光線透過率(%)	84.17	82.82	80.90	81.85	86.34	90.60
60°グロス	84.3	69.7	62.0	69.7	79.3	79.9
透過鮮明度(合計)	253.1	244.6	241.2	224.3	258.4	260.3
鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	3H	3H
耐スクラッチ性	○	○	○	○	○	○
反射率(%)	6.4	6.2	6.3	6.3	3.8	6.5

【0018】

【表2】

【0016】比較例1

ペンタエリスリトールトリアクリレート[東亜合成(株)製「アロニックM-305」]100.0重量部、平均粒径1.6 μ mのシリカゲル粉体[富士シリシア化学(株)製「サイリシア320」]10.0重量部、光重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン[チバ・スペシャリティー・ケミカルズ(株)製「イルガキュア184」]5.0重量部及びイソブチルアルコール57.5重量部を均一に混合し、固形分濃度約50重量%のハードコート層形成用塗工液を調製した。以下、実施例1と同様にして防眩性ハードコートフィルムを作製した。このハードコートフィルムの性能の評価結果を第2表に示す。

比較例2

ペンタエリスリトールトリアクリレート[東亜合成(株)製「アロニックM-305」]100.0重量部、光重合開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン[チバ・スペシャリティー・ケミカルズ(株)製「イルガキュア184」]5.0重量部、平均粒径15nmのアンチモン酸亜鉛ゾル[日産化学工業(株)製「セルナックス CX-Z610M-FA」、メタノール液、固形分濃度60重量%]116.7重量部及びイソブチルアルコール128.3重量部を均一に混合し、固形分濃度約50重量%のハードコート層形成用塗工液を調製した。以下、実施例1と同様にして防眩性ハードコートフィルムを作製した。このハードコートフィルムの性能の評価結果を第2表に示す。

【0017】

【表1】

第2表

	比 較 例	
	1	2
ヘイズ値(%)	7.10	1.60
全光線透過率(%)	88.21	80.62
60° グロス	116.6	146.1
透過鮮明度(合計)	51.5	230.6
鉛筆硬度	3H	2H
耐スクラッチ性	○	○
反射率(%)	7.0	7.1

【0019】

【発明の効果】本発明の高精細防眩性ハードコートフィルムは、高精細な液晶表示体などの表示画質を低下させることなく、優れた防眩性を付与することができ、各種ディスプレイに使用した際に視認性が良好である上、表面硬度が大きく、表面保護用フィルムとしても利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード (参考)

// C O 8 L 101:00

C O 8 L 101:00

F ターム (参考) 4F006 AA02 AA12 AA13 AA16 AA17
AA18 AA19 AA22 AA35 AA36
AA39 AA40 AB12 AB35 AB74
AB76 BA02 DA01 EA03
4F100 AA20B AR00B AR00C AT00A
BA03 BA04 BA05 BA06 BA07
BA10A BA10C BA10D CB00D
GB90 JA20B JB15B JK12B
JN06 JN06C YY00B
4J011 PA07 PA13 PB13 PC02 QA11
QA12 QA13 QA21 QA23 QA24
QA27 QA39 QA42 QB13 QB16
QB19 QB20 QB22 QB24 SA02
SA14 SA15 SA16 SA19 SA20
SA22 SA24 SA25 SA27 SA28
SA29 SA32 SA34 SA54 SA63
SA64 SA78 SA84 SA87 TA06
TA07 UA01 UA02 UA03 VA01
WA01 WA02

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003)

PCT

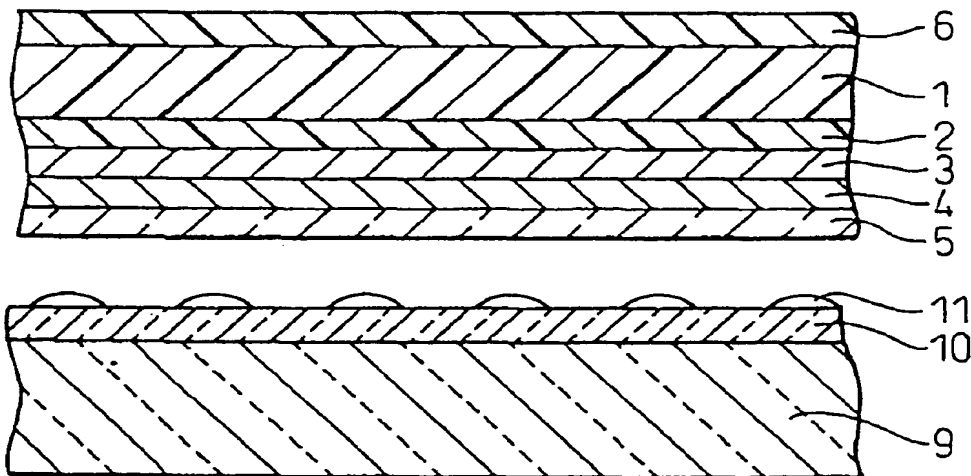
(10) 国際公開番号
WO 03/020509 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B32B 9/00, H01B 5/14
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08949
(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 3 日 (03.09.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2001-265779 2001 年 9 月 3 日 (03.09.2001) JP
特願 2001-301303 2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001) JP
特願 2001-385734 2001 年 12 月 19 日 (19.12.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 伊藤 晴彦
(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE

(54) 発明の名称: 透明導電性積層体及びこれを用いた透明タッチパネル



(57) Abstract: A transparent conductive laminate comprising, laminated sequentially on at least one surface of an organic polymer film, an optical interference layer and a transparent conductive layer, the optical interference layer consisting of a high-refractive-index layer and a low-refractive-index layer that contacts the transparent conductive layer, the optical interference layer being constituted by a cross-linked polymer, wherein the optical interference layer contains ultra-fine particles (A) each consisting of metal oxide and /or metal fluoride and having a primary particle size of up to 100 nm, and/or ultra-fine particles (B)

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

in at least one of the high-refractive-index layer and the low-refractive-index layer, each having an average primary particle size at least 1.1 times the film thickness of the optical interference layer and up to $1.2\ \mu\text{m}$, in an amount of up to 0.5 wt.% of the cross-linked polymer component. This transparent conductive laminate is used for the transparent electrode substrate of a transparent touch panel.

(57) 要約:

有機高分子フィルムの少なくとも片面に光学干渉層、透明導電層が順次に積層され、光学干渉層は高屈折率層と低屈折率層からなりかつ低屈折率層が透明導電層と接し、光学干渉層は架橋重合体から構成された、透明導電性積層体において、前記光学干渉層は、金属酸化物及び／又は金属フッ化物からなる1次粒子径が100nm以下の超微粒子Aを含み、及び／又は、高屈折率層と低屈折率層の少なくとも一方に平均1次粒子径が光学干渉層の膜厚の1.1倍以上でかつ $1.2\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子Bを架橋重合体成分の0.5重量%以下含有する。この透明導電性積層体は、透明タッチパネルの透明電極基板に用いられる。

明 細 書

透明導電性積層体及びこれを用いた透明タッチパネル

発明の技術分野

本発明は透明導電性積層体及びこれを用いた透明タッチパネルに関する。さらに詳しくは、有機高分子フィルム一方の面側に光学干渉層を有し、筆記耐久性に対して信頼性の高いタッチパネル用として好適な透明導電性積層体及びこれを用いた透明タッチパネルに関する。

背景技術

近年、情報表示端末と情報入力用の透明タッチパネルを搭載した携帯型情報端末が広く普及し始めた。透明タッチパネルとして多く用いられる抵抗膜方式の透明タッチパネルは、透明導電層が形成された2枚の透明電極基板がおおよそ $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の間隔で相対させて構成されており、外力を加える部分のみで両電極が接触してスイッチとして動作するものであり、例えば表示画面上のメニュー選択、図形・文字入力等を行うことができる。

従来の透明タッチパネルは光線透過率があまり高くないことから、透明タッチパネル下に設置される表示画面が暗くなることが多い。そこで有機高分子フィルムと透明導電層との間に光学干渉層を形成することにより透明電極基板の透過率を向上させ表示画面を明るくすることが試みられてきた。光学干渉層の形成方法としては、真空蒸着法やスパッタリング法等の真空製膜工程により低屈折率層と高屈折率層を形成する方法、アルコキシシラン、チタニウムアルコキシドまたはジルコニウムアルコキシドの加水分解ならびに

縮合重合してなる層を形成し、これらを組み合わせることにより光学干渉層を形成する方法がある。しかし前者の真空製膜工程を使用することによって透過率が良好な透明電極基板を形成することは可能であるが、透明タッチパネルに必要とされる筆記耐久性を確保することが困難であるという問題がある。また真空製膜工程を使用することにより、製造コストが高価になり量産には向かない。後者は真空製膜工程を取らず塗工工程で加工するためコスト面で有利である。しかし塗工工程で形成された微粒子を全く含有しない従来の光学干渉層を用いた透明電極基板では、筆記耐久性試験時に光学干渉層中のチタニウムアルコキシドやジルコニウムアルコキシドを加水分解並び縮合重合して形成された層が破壊されやすい為、透明導電性積層体及び透明タッチパネルとしての信頼性を確保することが出来ない。また両工程を併用した場合でも、透明タッチパネルに要求される筆記耐久性を確保することが困難である。

本発明の第1の目的は、光学干渉層をコスト的に有利に形成することができ、かつ優れた透明性を有し、そして透明タッチパネルに要求される筆記耐久性などに対して高い信頼性を確保できる透明導電性積層体及び透明タッチパネルを得ることである。

また、透明タッチパネルのヘーズが高くなると、表示画面の表示品質が低下する。透明導電層表面を平坦化することによりヘーズを下げ、表示画面の品質を向上することは可能であるが、可動電極基板（入力側の透明電極基板）の透明導電層表面と固定電極基板（可動電極基板と相対する側の透明電極基板）の透明導電層表面がいずれも極めて平坦な場合には、これらの可動電極基板と固定電極基板を組み合わせで作製した透明タッチパネルは誤動作を起こすことが知られている。即ち、透明タッチパネル上のある点Aを可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士が接触するまでペンで押

押し、次に別な点 B にペンを移動させた後にも点 A において可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士が接触したままの状態になる現象や、または点 A において可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士が接触した状態から離れるまでに時間がかかるような現象が見られることがある。このような透明タッチパネルの誤動作は可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士の引っ付き現象により引き起こされる。

このような可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士の引っ付き現象による透明タッチパネルの誤動作を回避する手段として、硬化樹脂層中に微粒子を添加することにより透明導電層表面を粗面化する方法がある（例えば特開平 8-216327 号公報）。この場合硬化樹脂層中に添加する微粒子の平均 1 次粒子径を硬化樹脂層の膜厚より大きくしなければならないため、通常その平均 1 次粒子径は $2\ \mu\text{m}$ 以上となる。このように平均 1 次粒子径が硬化樹脂層の膜厚より大きい微粒子を硬化樹脂層中に添加することにより透明導電層表面を粗面化した透明導電性積層体を用いた透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置した場合、透明タッチパネルを介して液晶画面を観察した時に表示画面がガラついて見え、表示品位が低下する。これは硬化樹脂層中の微粒子の平均 1 次粒子径が大きい為に液晶パネルを透過した RGB 三原色光が硬化樹脂層を透過する時に散乱されるためである。硬化樹脂層中に添加する微粒子の平均 1 次粒子を硬化樹脂層の膜厚より小さくすればガラツキはなくなるが、添加した微粒子が硬化樹脂層中に埋没して実質的に平坦な硬化樹脂層になってしまい可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士の引っ付き現象による透明タッチパネルの誤動作を防止することは出来ない。このように透明導電性積層体を構成する硬化樹脂層中に微粒子を添加することにより透明導電層表面を粗面

化する方法では、透明タッチパネルを介して観察した時の高精細カラー液晶画面の表示品位が低下するという問題がある。

本発明の第2の目的は、透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置した状態で透明タッチパネルを介して液晶画面を観察した時に、液晶画面の表示品位に優れた透明導電性積層体を提供することにある。

発明の開示

(1) 有機高分子フィルムに透明導電層が積層された透明導電性積層体において、

有機高分子フィルムの少なくとも片面に光学干渉層、透明導電層が順次に積層され、

光学干渉層は高屈折率層と低屈折率層からなりかつ該低屈折率層が透明導電層と接し、

高屈折率層及び低屈折率層は架橋重合体からなり、かつ高屈折率層及び低屈折率層の少なくとも一方は、1次粒子径が100nm以下である金属酸化物及び／又は金属フッ化物の超微粒子を含むことを特徴とする透明導電性積層体。

(2) 前記金属酸化物及び／又は金属フッ化物として、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 MgF_2 、 Sb_2O_5 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 及び ZrO_2 からなる群から選ばれる少なくとも一種を使用した上記(1)記載の透明導電性積層体。

(3) 高屈折率層及び低屈折率層の少なくとも一方の架橋重合体は金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合して形成されたものである上記(1)(2)記載の透明導電性積層体。

(4) 前記超微粒子と前記金属アルコキシドとの重量比率が5 : 95 ~ 80 : 20である上記(3)記載の透明導電性積層体。

(5) 前記高屈折率層が前記超微粒子とアルコキシシランの重量比率が5 : 95 ~ 80 : 20からなる混合物を加水分解ならびに縮合重合して形成したものである上記(4)記載の透明導電性積層体。

(6) 前記高屈折率層は前記超微粒子と金属アルコキシドの重量比率が1 : 99 ~ 60 : 40からなる混合物を加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、前記金属アルコキシドはアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを主成分とするものである上記(3)記載の透明導電性積層体。

(7) 前記高屈折率層が、前記超微粒子と前記熱硬化性樹脂又は放射線硬化性樹脂との重合比率が5 : 95 ~ 80 : 20である混合物からなる上記(1)に記載の透明導電性積層体。

(8) 高屈折率層及び低屈折率層の少なくとも一方の前記架橋重合体が熱硬化型樹脂又は放射線硬化型樹脂である上記(1)(2)記載の透明導電性積層体。

(9) 高屈折率層と低屈折率層の屈折率差が0.2以上である上記(1) ~ (8)に記載の透明導電性積層体。

(10) 前記高屈折率層と前記低屈折率層の少なくとも一方に平均1次粒子径が該光学干渉層の膜厚の1.1倍以上でかつ平均1次粒子径が1.2 μm 以下である第2の微粒子を含有し、前記第2の微粒子の含有量は該第2の微粒子を含有する高屈折率層及び／又は低屈折率層を形成する架橋重合体成分の0.5重量%以下とした上記(1) ~ (9)に記載の透明導電性積層体。

(11) 前記有機高分子フィルムと前記光学干渉層との間に硬化樹脂層を有する上記(1) ~ (10)に記載の透明導電性積層体。

(12) 前記硬化樹脂層は熱硬化型樹脂または放射線硬化型樹脂からなりかつ膜厚が $2 \sim 5 \mu\text{m}$ である上記(1)～(11)に記載の透明導電性積層体。

(13) 前記硬化樹脂層は第3の微粒子を含有する上記(11)(12)に記載の透明導電性積層体。

(14) 前記高屈折率層は前記超微粒子と金属アルコキシドからなる混合物を加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、前記金属アルコキシドはアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを主成分とするものであり、低屈折率層はアルコキシシランを加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、前記超微粒子は TiO_2 であり、前記第3の微粒子がシリカ粒子である上記(1)に記載の透明導電性積層体。

(15) 前記有機高分子フィルムの前記光学干渉層と反対側の面に、該有機高分子フィルムよりヤング率が小さい透明弾性層を介して、透明基材が積層されている上記(1)～(14)に記載の透明導電性積層体。

(16) 有機高分子フィルムに透明導電層が積層された透明導電性積層体において、

有機高分子フィルムの少なくとも片面に光学干渉層、透明導電層が順次に積層され、

光学干渉層は高屈折率層と低屈折率層からなりかつ該低屈折率層が透明導電層と接し、

前記光学干渉層は架橋重合体から構成され、前記高屈折率層と前記低屈折率層の少なくとも一方に平均1次粒子径が該光学干渉層の膜厚の1.1倍以上でかつ平均1次粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ 以下の微粒子Bを含有し、前記微粒子Bの含有量は該微粒子Bを含有する高屈折率層及び／又は低屈折率層を形成する架橋重合体成分の0.5重

量%以下としたことを特徴とする透明導電性積層体。

(17) 架橋重合体は金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合して形成されたもの又は熱硬化型樹脂若しくは放射線硬化型樹脂である上記(16)記載の透明導電性積層体。

(18) 高屈折率層及び低屈折率層の少なくとも一方が、平均1次粒子径が100nm以下の超微粒子Aを(超微粒子A):(架橋重合体)の重量比率0:100~80:20で含む上記(16)(17)記載の透明導電性積層体。

(19) 前記高屈折率層が、前記超微粒子Aと前記熱硬化性樹脂又は放射線硬化性樹脂との重合比率が5:95~80:20である混合物からなる上記(18)に記載の透明導電性積層体。

(20) 前記有機高分子フィルムと前記光学干渉層との間に硬化樹脂層を有する上記(16)~(19)に記載の透明導電性積層体。

(21) 前記硬化樹脂層は熱硬化型樹脂または放射線硬化型樹脂からなりかつ膜厚が2~5 μ mである上記(20)に記載の透明導電性積層体。

(22) 前記硬化樹脂層は該硬化樹脂層の厚さより大きい微粒子を含有しない上記(20)(21)に記載の透明導電性積層体。

(23) 前記高屈折率層は前記微粒子Bと金属アルコキシドからなる混合物を加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、前記金属アルコキシドはアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを主成分とするものであり、低屈折率層はアルコキシシランを加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、前記微粒子Bはシリカである上記(16)に記載の透明導電性積層体。

(24) 前記有機高分子フィルムの前記光学干渉層と反対側の面に、該有機高分子フィルムよりヤング率が小さい透明弾性層を介し

て、透明基材が積層されている上記（１６）～（２３）に記載の透明導電性積層体。

（２５）少なくとも片面に透明導電層が設けられた２枚の透明電極基板が互いの透明導電層同士が向かい合うように配置されて構成されたタッチパネルにおいて、少なくとも一方の透明電極基板として上記（１）～（２４）に記載の透明導電性積層体を用いたことを特徴とする透明タッチパネル。

（２６）可動電極基板及び固定電極基板の両方に前記透明導電性積層体を用いたことを特徴とする上記（２５）に記載の透明タッチパネル。

図面の簡単な説明

図１Ａ及び１Ｂは本発明の透明導電性積層体の構成例である。

図２は本発明の別の透明導電性積層体の構成例である。

図３はタッチパネルの模式図である。

図４はタッチパネルを液晶表示装置に取付けた構成例である。

図５及び６は実施例のタッチパネルの模式図である。

発明の実施の形態

本発明の透明導電性積層体は、有機高分子フィルムの少なくとも一方の面側に、光学干渉層、透明導電層がこの順に積層されたものである。

図１Ａ及び１Ｂに本発明の透明導電性積層体の構成例を示す。図１Ａ及び１Ｂにおいて、有機高分子フィルム１の１面に硬化樹脂層２（図１Ｂのみ）、光学干渉層として高屈折率層３及び低屈折率層４、透明導電層５がこの順に形成され、有機高分子フィルム１のもう１面に硬化樹脂層６が形成されている。

本発明の透明導電性積層体において硬化樹脂層 2 は必須ではないが（図 1 A）、形成することが好ましい（図 1 B）。

本発明の透明導電性積層体は、屈折率調整を目的として、あるいは粗面化を目的として、光学干渉層に特定の粒径の特定の微粒子を好ましくは特定の添加量で添加することを特徴とするものである。

（1）光学干渉層

本発明の光学干渉層は高屈折率層と低屈折率層からなり、該低屈折率層は透明導電層と接している。これらの高屈折率層と低屈折率層は、いずれも架橋重合体からなり、その少なくとも一方に上記の如く微粒子が含まれる。

本発明に用いる架橋重合体としては、金属アルコキシドを加水分解並びに縮合重合してなる架橋重合体の他に、熱硬化性樹脂や放射線硬化性樹脂の架橋重合体も用いることができる。

（1a）金属アルコキシドを加水分解並びに縮合重合してなる架橋重合体

金属アルコキシドを加水分解並びに縮合重合してなる架橋重合体の中では、機械的強度や安定性、透明導電層や基板等との密着性等に優れているといった観点から、チタニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドならびにアルコキシシランを加水分解並びに縮合重合してなる架橋重合体が好ましい。

チタニウムアルコキシドとしては、例えばチタニウムテトライソプロポキシド、テトラ- n -プロピルオルトチタネート、チタニウムテトラ- n -ブトキシド、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタネート等が例示され、また、ジルコニウムアルコキシドとしては、例えばジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ- n -ブトキシド等が例示される。

アルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テ

トラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が例示される。これらのケイ素アルコキシドは必要に応じて、層の機械的強度や密着性および耐溶剤性等の観点から二種類以上を混合して用いることが好ましい場合が多く、特にケイ素アルコキシドの全組成中に重量比率0.5～60%の範囲で、より好ましくは0.5～40%の範囲で、分子内にアミノ基を有するケイ素アルコキシドが含有されていることが好ましい。

これらの金属アルコキシドは、モノマーで用いても、あらかじめ加水分解と脱水縮合を行なって適度にオリゴマー化して用いても良いが、通常、適当な有機溶媒に溶解、希釈した塗液を下層上に塗工する。下層上に形成された塗工膜は、空気中の水分等により加水分解が進行し、続いて脱水縮合重合が進行する。一般に、縮合重合の促進には適当な加熱処理が必要であり、塗工法のプロセスにおいて100℃以上の温度で数分以上の熱処理を施すことが好ましい。また、場合によっては、前記の熱処理と並行して、紫外線等の活性光線を塗膜に照射する事により、架橋度をより高めることができる。

希釈溶剤としては、アルコール系、炭化水素系の溶剤、例えば、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、2-メチルー1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、ヘキサン、シクロヘキサン、リグロイン等が好適であるが、この他にも、キシレン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソブチル等の極性溶媒も使用可能である。これらのものは単独あるい

は二種以上の混合溶剤として用いることができる。

(1b)放射線硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂

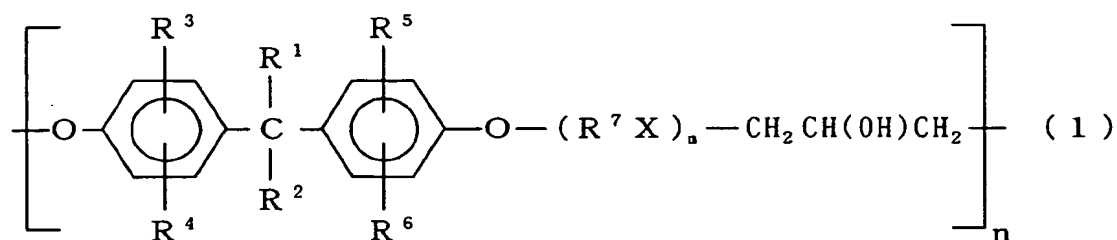
本発明の架橋重合体としては、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等を原料とする多官能ポリアクリレート系放射線硬化性樹脂、エーテル化メチロールメラミン等を原料とするメラミン系熱硬化性樹脂、フェノキシ系熱硬化性樹脂、エポキシ系熱硬化性樹脂などの熱硬化型樹脂などを挙げることができる。これらの中でも、多官能ポリアクリレート系放射線硬化性樹脂が好ましい。

放射線硬化性樹脂は、紫外線や電子線等の放射線を照射する事によって重合が進行する樹脂を指し、単位構造内に2個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート成分を樹脂組成中に含有するアクリル系樹脂が挙げられる。

このアクリル系樹脂を与える原料としては、具体的には、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート等の各種アクリレートモノマーやポリエステル変性アクリレート、ウレタン変性アクリレート、エポキシ変性アクリレートの多官能アクリレートオリゴマー等が好ましく用いられる。これらの樹脂は単独の組成で用いても、数種の混合組成で用いても良く、また場合によっては、各種ケイ素アルコキシドの加水分解縮合物を組成中に適量添加することも好ましく行われる。

なお、紫外線照射によって樹脂層の重合を行なう場合には公知の光反応開始剤が適量添加される。光反応開始剤としては、例えばジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸等のベンゾフェノン系化合物；チオキサノン、2,4-ジクロロチオキサノン等のチオキサノン系化合物等が挙げられる。

また、フェノキシ系熱硬化性樹脂としては、下記式(1)で示されるフェノキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、フェノキシエステル樹脂を多官能イソシアネート化合物で熱的に架橋させた樹脂が挙げられる。



ここで $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、同一または異なる水素または炭素数1～3のアルキル基、 R^7 は炭素数2～5のアルキレン基、 X はエーテル基、エステル基、 m は0～3の整数、 n は20～300の整数をそれぞれ意味する。そうした中でも特に R^1 、 R^2 はメチル基、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は水素、 R^7 はペンチレン基のものが、合成が容易で生産性の面から好ましい。

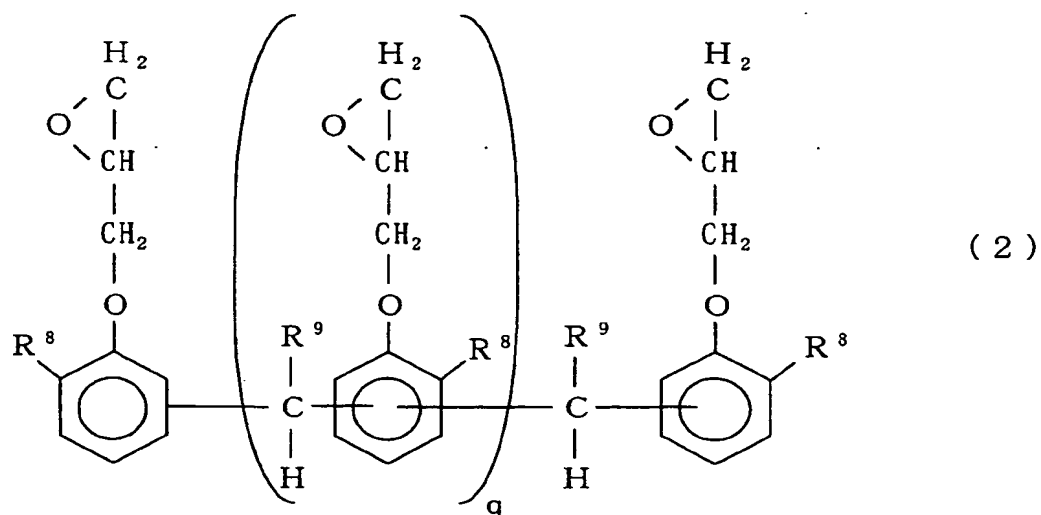
また、多官能イソシアネート化合物としては、一分子中にイソシアネート基を二つ以上含有する化合物であれば良く、以下のものが

例示される。2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート-トリメチロールプロパンアダクト体、t-シクロヘキサ-1, 4-ジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、水添ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートおよびそれらの混合物あるいは多価アルコール付加体等。この中でも特に汎用性、反応性の観点から2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート-トリメチロールプロパンアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。

この他、反応促進剤として、公知のトリエチレンジアミン等の第三アミン、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物を適量添加する事で架橋速度を向上することが可能である。

また、エポキシ系熱硬化性樹脂としては、各種のものが使用でき

るが、その中でも、下記式（２）で示されるノボラック型のエポキシ樹脂を熱的に架橋させた樹脂が好ましい。



ここで、 R^8 は水素またはメチル基、 R^9 は水素またはグリシジルフェニルエーテル基を示す。また、 q は 1 ～ 50 までの整数を示すが、実際の所、 q の値は一般的に分布を持っていて特定しにくい、平均の数として大きい方が好ましく、3 以上さらには 5 以上が好ましい。

このようなエポキシ樹脂を架橋させる硬化剤としては、公知のものが適用される。例えば、アミン系ポリアミノアミド系、酸および酸無水物、イミダゾール、メルカプタン、フェノール樹脂等の硬化剤が用いられる。これらの中でも、酸無水物および脂環族アミン類が好ましく用いられ、さらに好ましくは酸無水物である。酸無水物としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの脂環族酸無水物、無水フタル酸等の芳香族酸無水物、ドデセニル無水フタル酸等の脂肪族酸無水物が挙げられるが、特にメチルヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。尚、脂環族アミンとしては、ビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）

メタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン等が挙げられ、特にビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）メタンが好ましい。

ここで、硬化剤として酸無水物を用いた場合、エポキシ樹脂と酸無水物との硬化反応を促進する反応促進剤を添加しても良い。反応促進剤としては、ベンジメチルアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ピリジン、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－１等の公知の第二、第三アミン類やイミダゾール類等の硬化触媒が挙げられる。

架橋重合体の実際の塗工法としては、前記の化合物ならびに各種添加剤（硬化剤、触媒等）を各種有機溶剤に溶解して、濃度や粘度を調節した塗工液を用いて、下層に塗工後、放射線照射や加熱処理等により層を硬化させる。塗工方式としては例えば、マイクログラビヤコート法、マイヤーバーコート法、ダイレクトグラビヤコート法、リパースロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、コンマコート法、ダイコート法、ナイフコート法、スピncyコート法等の各種塗工方法が用いられる。

(1c) 超微粒子 A（屈折率調整用）

一般的に金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合してなる層あるいは熱硬化性樹脂もしくは放射線硬化性樹脂などの架橋重合体は、各種コート層との密着性が良好であることは知られている。しかし架橋重合体層のみを積層して光学干渉層を形成した場合、好ましくは硬化樹脂層及び透明導電層の各層間の密着性が向上することにより、筆記耐久性を向上することは可能であるが、屈折率差が少ないため光学干渉層が機能せず、高透過率な透明導電性積層体を形成することは出来ない。

そこで、本発明では、光学干渉層を形成する各層に屈折率差を発

生させるために、架橋重合体層中に特定の粒径の特定の透明微粒子（以下、微粒子Aということもある。）を好ましくは特定の添加量で含有させる。架橋重合体からなる光学干渉層中に特定の透明微粒子を添加することにより、光学干渉層に所望の屈折率を付与しながら、各層間の密着性、筆記耐久性を向上することは可能となる。単に微粒子を添加するだけでは、形成した層が白化してしまう問題が発生することがあるが、本発明では、光学干渉層の良好な密着性を確保しつつ、光学干渉層を形成する各層に屈折率差を発生させるために、微粒子として金属酸化物及び/又は金属フッ化物からなるものを用い、かつ該微粒子の径を制御し、さらに好ましくは配合比を制御することにより、塗膜が白化することなく良好な光学干渉層を形成することを実現することができ、本発明は完成されたものである。

このように超微粒子を添加して光学干渉層の屈折率を塗膜を白化させることなく調整することができることにより、高屈折率層と低屈折率層の組み合わせにおいて、隣接層との密着性に優れた性質を有しかつ高い屈折率差を有することが可能にされ、筆記耐久性に優れかつ高透過率の透明導電性積層体を形成することができる。

このような知見に基づいて本発明の第1の側面を完成するに至ったものである。

本発明の第1の側面における光学干渉層は、上記の如き架橋重合体からなる高屈折率層及び低屈折率層のうち少なくとも1層、特に高屈折率層に、特定の超微粒子を添加することにより、光学干渉層を形成する各層の屈折率を調整するものである。

この超微粒子としては、本発明では、1次粒子径が100nm以下であるものを用いる必要がある。超微粒子の1次粒子径を100nm以下に制御することにより塗膜が白化することなく良好な光学干渉層を形成

することができる。かかる1次粒子径は好ましくは80 nm以下、更に好ましくは60 nm以下である。また下限は特に制限ないが、5 nmである。

かかる超微粒子は、金属酸化物及び/又は金属フッ化物から主として構成される。かかる金属酸化物、金属フッ化物としては、例えば Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 MgF_2 、 Sb_2O_5 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 を挙げることができる。

これらのうち、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 は高屈折率層中に含有させる超微粒子として好ましく、一方、 Al_2O_3 、 MgF_2 、 SiO_2 は低屈折率層中に含有させる超微粒子として好ましい。

かかる超微粒子は、1種類で用いても、2種類以上併用して用いてもよい。

超微粒子と架橋重合体は、重量比率で1:99～80:20の範囲であることが好ましく、5:95～80:20の範囲であることがより好ましい。超微粒子と架橋重合体の重量比率が1:99未満の場合は屈折率を調整する効果がない。また超微粒子と架橋重合体の重量比率が80:20を超える場合は光学干渉層に必要な強度や密着性が不十分となる場合がある。かかる重量比率は30:70～65:35の範囲がさらに好ましい。なお、超微粒子と架橋重合体の重量比率は、実際には超微粒子と架橋重合体を構成する原料との仕込み時の使用量を基準として決定するのが好ましい。

このような超微粒子を架橋重合体に添加する方法としては、先に説明した架橋重合体層を製造する工程の最初に架橋重合体の原料に

超微粒子を混合してから、先に説明したように塗工し、加水分解及び縮合重合あるいは架橋反応を行えばよい。

(1d) 高屈折率層及び低屈折率層

光学干渉層は少なくとも一層の高屈折率層と少なくとも一層の低屈折率層より構成される。高屈折率層と低屈折率層の組み合わせ単位を二つ以上とすることも出来る。光学干渉層が一層の高屈折率層と一層の低屈折率層から構成される場合、光学干渉層の膜厚は30 nm～150 nmが好ましく、更に好ましくは50 nm～150 nmである。

光学干渉層を形成する高屈折率層は、上記の如く、金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合してなる層や熱硬化性樹脂もしくは放射線硬化性樹脂からなる架橋重合体層の単独膜、または金属酸化物超微粒子及び/又は金属フッ化物超微粒子と金属アルコキシドからなる混合物を加水分解ならびに縮合重合してなる層から形成された膜あるいは金属酸化物超微粒子及び/又は金属フッ化物超微粒子と熱硬化性樹脂もしくは放射線硬化性樹脂との混合物を架橋重合させて形成された膜で、形成された膜の厚さは好ましくは15～100 nm、より好ましくは20～70 nmである。また高屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率より大きく、その差が0.2以上であることが好ましい。さらにはその差が0.25以上であることがより好ましい。

光学干渉層を形成する低屈折率層は、上記の如く、金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合してなる層や熱硬化性樹脂もしくは放射線硬化性樹脂からなる架橋重合体層の単独膜、または金属酸化物超微粒子及び/又は金属フッ化物超微粒子と金属アルコキシドからなる混合物を加水分解ならびに縮合重合してなる層から形成された膜あるいは金属酸化物超微粒子及び/又は金属フッ化物超微粒

子と熱硬化性樹脂もしくは放射線硬化性樹脂の混合物を架橋重合させて形成された膜であり、形成された膜の厚さは好ましくは15～100nm、より好ましくは20～70nmである。また低屈折率層の屈折率は1.6以下が好ましい。

このように、高屈折率層と低屈折率層として金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合してなる層や熱硬化性樹脂もしくは放射線硬化性樹脂からなる架橋重合体層を用いた場合、コスト的に有利であるが、優れた光学干渉効果（所望の屈折率差及び透明性）と優れた筆記耐久性を両立することが困難であったが、本発明に従い、高屈折率層と低屈折率層として架橋重合体層を用いるとともに、高屈折率層と低屈折率層の少なくとも一方、好ましくは高屈折率層に、上記の如き超微粒子を好ましくは添加量を制御して添加することにより、塗膜を白化させることなく、光学干渉効果及び筆記耐久性の両方が良好な光学干渉層を形成することができることを見出された。

なお、低屈折率層が放射線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂からなる架橋重合体で構成される場合には、高屈折率層中に本発明による超微粒子A、微粒子B（後記）を含有し、低屈折率層には微粒子（超微粒子A、微粒子B）を含まないことが好ましい。

(1e) 好適な高屈折率層と低屈折率層の組み合わせ

本発明の1つの好ましい態様では、光学干渉層は高屈折率層と低屈折率層からなり、低屈折率層は透明導電層と接していて、低屈折率層はケイ素アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合してなる層から構成され、高屈折率層は、主成分をアルコキシシラン以外の金属アルコキシドとした金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合してなる層から構成され、層中に金属酸化物からなる超微粒子が含有されている。この高屈折率層の金属アルコキシドとして主とし

てアルコキシシラン以外のものを用い、かつ超微粒子を含有することにより、高い屈折率を維持し、かつ透明導電性積層体の筆記耐久性を良好にすることができる。

アルコキシシラン以外の金属アルコキシドとして、チタニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドが例示される。チタニウムアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドの具体例は上記した。

金属アルコキシドの主成分であるアルコキシシラン以外の金属アルコキシドの含有率は50%~100%であることが好ましく、更に好ましくは70%~100%である。なお含有率は、実際には金属アルコキシドの仕込み時での使用割合に基づいて決定するのが好都合である。

高屈折率層に用いる超微粒子としては、金属酸化物超微粒子、例えば、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 から選択された金属酸化物超微粒子が好ましい。超微粒子は1種又は2種以上の組み合わせであることができる。

このような組み合わせを採用することにより、層間密着性に優れながら屈折率差を大きくすることが可能である。好ましい屈折率差は少なくとも0.1以上、より好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.25以上である。

金属酸化物超微粒子と金属アルコキシドの重量比率は1:99~60:40の範囲であることが好ましく、5:95~50:50の範囲であることがさらに好ましい。

この高屈折率層の形成方法は、先に述べた金属アルコキシドと超微粒子との混合物の形成方法と同様であることができる。

この高屈折率層と組み合わせて用いる低屈折率層は、アルコキシシランを加水分解及び縮合重合して形成される層であり、この層も先

に説明したように形成することができる。この低屈折率層にも必要に応じて超微粒子を含有することができる。

高屈折率層及び低屈折率層の膜厚、屈折率は先に述べたと同様であることが好ましい。

(1e) 第2の微粒子B（粗面化用）

前述の様に可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士の引っ付き現象による透明タッチパネルの誤動作を回避する手段として、硬化樹脂層中に平均1次粒子径が硬化樹脂層の膜厚より大きい微粒子を添加することにより透明導電層表面を粗面化する方法では、透明タッチパネルを介して観察した時の高精細カラー液晶画面の表示品位が低下する。

そこで本発明者らは透明導電層表面を粗面化する方法として、硬化樹脂層より膜厚が薄い光学干渉層を形成する高屈折率層又は低屈折率層のうち少なくとも一方の層中に微粒子（以下、微粒子Bともいう）を添加すると、硬化樹脂層中に微粒子を添加する場合より平均1次粒子径の小さい微粒子を用いても透明導電層表面を粗面化することが可能なことを見出した。

更に添加する微粒子の平均1次粒子径及び添加量を制御することにより、液晶から出たRGB三原色光の散乱によるギラツキが生じない範囲で透明導電層表面を粗面化することが可能なことを見出した。このようにして透明導電層表面を粗面化した透明導電性積層体を用いた透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置し、透明タッチパネルを介して観察した液晶画面の表示品位は、硬化樹脂層中に実質的に微粒子を含有せずに透明導電層表面が平坦な従来の透明導電性積層体を用いた透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置した場合と同等に良好であることを確認した。

更に光学干渉層を構成する高屈折率層又は低屈折率層の少なくと

も一方の層中に微粒子を添加することにより透明導電層表面を粗面化した透明導電性積層体を用いた透明タッチパネルでは、可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層同士の引っ付き現象による誤動作が無いことも確認した。

こうして、本発明の第2の側面によれば、透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置し、透明タッチパネルを介して液晶画面を観察した時に液晶画面の表示品位が低下せず、透明タッチパネルを形成する可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士の引っ付き現象による誤動作を起こさず、更に透明タッチパネルに要求される筆記耐久性などの高信頼性を確保できる透明導電性積層体及び透明タッチパネルを提供することが可能となった。

また、光学干渉層を構成する高屈折率層と低屈折率層の少なくとも一方に添加する微粒子Bの添加量を、微粒子Bが添加された層を構成する架橋重合体、好ましくは金属アルコキシド成分の0.5重量%以下にすることにより、可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士の引っ付き現象による透明タッチパネルの誤動作抑制効果を損なわずに白濁の無い良好な光学干渉層を形成することができる。

微粒子Bを、過剰に光学干渉層を構成する高屈折率層と低屈折率層の少なくとも一方に添加した場合、添加した微粒子が脱落しやすくなることや、光学干渉層と硬化樹脂層間の密着性が低下しタッチパネルに要求される筆記耐久性の信頼性を損なうことがある。微粒子Bは、高屈折率層のみに含有されているか、高屈折率層と低屈折率層の両方に含有されていることが好ましい。

本発明の光学干渉層を構成する高屈折率層と低屈折率層の少なくとも一方に添加する微粒子Bとしては、無機材料及び有機材料のいずれでもよく、屈折率も格別問わない（高屈折率層と低屈折率層の

屈折率に近いことが好ましいが)。例えば、シリカ微粒子、架橋アクリル微粒子、架橋ポリスチレン微粒子等が挙げられる。

該微粒子 B の平均 1 次粒子径は、光学干渉層の膜厚の 1.1 倍以上でなおかつ平均 1 次粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ 以下である。該微粒子の平均 1 次粒子径が光学干渉層の膜厚の 1.1 倍未満である場合、透明導電層表面を粗面化することは困難である。一方、該微粒子の平均 1 次粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ を超える場合、光学干渉層を構成する高屈折率層と低屈折率層の少なくとも一方にこのような微粒子を添加した透明導電性積層体を用いた透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置し、透明タッチパネルを介して液晶画面を観察した時に、液晶画面はぎらついて見え、表示品位が低下してしまう。更に該微粒子の平均 1 次粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ を超える場合、微粒子を添加している光学干渉層の膜厚より平均 1 次粒子径が極端に大きくなる為、添加した微粒子が光学干渉層から脱落しやすく、透明タッチパネルに要求される筆記耐久性などの信頼性を確保することが困難となる。

光学干渉層は少なくとも一層の高屈折率層と少なくとも一層の低屈折率層より構成される。高屈折率層と低屈折率層の組み合わせ単位を二つ以上とすることも出来る。光学干渉層が一層の高屈折率層と一層の低屈折率層から構成される場合、光学干渉層の膜厚は $30 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ が好ましく、更に好ましくは $50 \text{ nm} \sim 150 \text{ nm}$ である。該光学干渉層を形成する高屈折率層または低屈折率層の少なくとも 1 層中に添加する微粒子 B の平均 1 次粒子径は、光学干渉層の膜厚の 1.1 倍以上でなおかつ $1.2 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $1.2 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下である。

光学干渉層、特に高屈折率層中には、屈折率を調整する目的から

、前述（本発明の第一の側面）の如く、金属酸化物及び／又は金属フッ化物からなる平均1次粒子径が100nm以下の微粒子A（前記超微粒子）を単独または2種類以上適当量添加することができるが、添加しなくてもよい。

光学干渉層中に微粒子Aを添加する場合、微粒子Aと金属アルコキシドの重量比率は、0：100～60：40であることが好ましく、より好ましくは0：100～80：20、更に好ましくは0：100～40：60である。微粒子Bと金属アルコキシドの重量比率が80：20を超える場合は光学干渉層に必要な強度や密着性が不足することがあり、好ましくない。

この微粒子Aに関するその他の事項は、先に超微粒子について説明したものと同様であることができる。

（2）硬化樹脂層

本発明の透明導電性積層体においては、光学干渉層と有機高分子フィルムとの間に硬化樹脂層を形成することができる。硬化樹脂層は耐磨耗性、可撓性などの向上に寄与することができる層である。かかる硬化樹脂層を形成するための材料としては、熱硬化型樹脂、紫外線等の放射線硬化型樹脂などの硬化性樹脂を用いることができる。硬化樹脂の具体例としては、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等を原料としたオルガノシラン系の熱硬化型樹脂、エーテル化メチロールメラミン等を原料としたメラミン系熱硬化型樹脂、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等を原料とした多官能アクリレート系紫外線硬化型樹脂等を挙げることができる。

かかる硬化樹脂層は、通常光学干渉層が設けられる表面が平坦性に富んでいても、粗面化されていてもよい。粗面化させる場合には、硬化樹脂層内に例えばシリカ微粒子等を含有させてもよい。ただ

し、本発明の第二の側面を利用する場合は、光学干渉層が設けられる表面は粗面化させる必要がなく、好ましく平坦であることができる。即ち、本発明の第二の側面を利用する場合は、本発明の透明導電性積層体において光学干渉層と有機高分子フィルムとの間にある硬化樹脂層は、実質的に微粒子を含有しないことが好ましい。硬化樹脂層中に平均1次粒子径が硬化樹脂層の膜厚より大きい微粒子を添加した場合には、可動電極基板、固定電極基板の両透明導電層表面同士の引っ付き現象による透明タッチパネルの誤動作を回避する効果はあるが、透明タッチパネルを介して観察した時の高精細カラー液晶画面の表示品位が低下する問題がある。また、平均1次粒子が硬化樹脂層の膜厚より小さい微粒子を添加した場合には、上記引っ付き現象による透明タッチパネルの誤動作を回避する効果がないばかりか微粒子のサイズによっては同様に透明タッチパネルを介して観察した時の高精細カラー液晶画面の表示品位が低下する問題がある。但し、透明タッチパネルを介して観察した時の高精細カラー液晶画面の表示品位を妨げない範囲の微粒子を含有することは構わない。

一方、可動電極基板と固定電極基板間の干渉縞発生防止を目的とした場合には透明導電層表面に突起を設けることが好ましい。干渉縞の発生防止を目的とした場合の好ましい表面の形状は、平均突起高さが $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲であり、かつ突起密度が $350 \sim 1800$ 個/ mm^2 の範囲である。硬化樹脂層に表面をこの様な形状にした透明導電性積層体を、タッチパネルの可動電極基板及び／又は固定電極基板に用いた場合、可動電極基板が撓んで固定電極基板に近づいたとしても両透明導電層間で干渉縞が発生することがまず無いため、ディスプレイの表示画面が見やすくなる。なお、平均突起高さが $0.3 \mu\text{m}$ 未満の場合や突起密度が 350 個/ mm^2 未満で

は干渉縞発生防止効果が小さい。また、平均突起高さが $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えるとペン入力耐久性が低下するため好ましくない。更に、突起密度が $1800\text{個}/\text{mm}^2$ を超えると、透明導電性積層体のヘーズが増加してディスプレイの文字がぼやけて見にくくなる問題があり好ましくない。もちろん、引っ付き防止のみが目的である場合には、平均突起高さが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満であっても突起密度が $350\text{個}/\text{mm}^2$ 未満であっても良い。

ここで、平均突起高さ、突起密度は以下の様にして求めた。リアルタイム走査型レーザー顕微鏡（レーザーテックコーポレーション製、1LM21D）を用いて、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 角の視野内の突起を無作為に10～20個選び、各突起の高さを測定後、平均突起高さを算出した。又、同視野内の突起の数より突起密度（単位面積当りの突起数）を算出した。

硬化樹脂層の厚さは、可撓性、耐摩擦性の点から $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

硬化樹脂層は塗工法により形成することが出来る。実際の塗工法としては、前記の化合物ならびに各種添加剤（硬化剤、触媒等）を各種有機溶剤に溶解して、濃度や粘度を調節した塗工液を用いて、有機高分子フィルム上に塗工後、放射線照射や加熱処理等により層を硬化させる。塗工方式としては例えば、マイクログラビヤコート法、マイヤーバーコート法、ダイレクトグラビヤコート法、リバーロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、コンマコート法、ダイコート法、ナイフコート法、スピコート法、ドクターナイフ法、浸漬法等の各種塗工方法が用いられる。

硬化樹脂層の厚さは、可撓性、耐摩擦性の点から $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

なお、硬化樹脂層は有機高分子フィルム上に直接、もしくは適当

なアンカー層を介して積層される。こうしたアンカー層としては例えば、硬化樹脂層と有機高分子フィルムとの密着性を向上させる機能を有する層や、 K 値 ($K = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ 、ただし n_x , n_y , n_z はそれぞれ x 軸、 y 軸、 z 軸方向の屈折率を表し、 x 軸、 y 軸がフィルム平面内の直交軸、 z 軸はフィルム膜厚方向である。) が負の値となる三次元屈折率特性を有する層等の各種の位相補償層、水分や空気の透過を防止する機能もしくは水分や空気を吸収する機能を有する層、紫外線や赤外線を吸収する機能を有する層、基板の帯電性を低下させる機能を有する層等が好ましく挙げられる。

(3) 有機高分子フィルム

本発明に用いられる有機高分子フィルムを構成する有機高分子化合物としては、耐熱性に優れた透明な有機高分子であれば特に限定しない。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル-2、6-ナフタレート、ポリジアリルフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂、セルロースアセテート樹脂、環状ポリオレフィン、ノルボルネン樹脂等が挙げられる。もちろんこれらはホモポリマー、コポリマーとして、あるいは単独またはブレンドとしても使用し得る。またこれらの樹脂から形成された有機高分子フィルムを2枚以上粘着剤等で貼り合わせ積層させた有機高分子フィルムとしても使用し得る。

本発明の透明導電積層体を透明タッチパネルの可動電極基板として用いる場合には、透明タッチパネルをスイッチとして動作させるための可撓性と平坦性を保つ為の強度の点から、有機高分子フィルムの基板形状としての厚みは75～400 μ mのフィルム状のものが好ましい。固定電極基板として用いる場合は平坦性を保つ為強度

の点から厚さ 0.4 ~ 4.0 mm のシート状のものが好ましいが、厚さ 50 ~ 400 μ m のフィルム状のものを他のシートと貼り合わせ、全体の厚さを 0.4 ~ 4.0 mm になるような構成にして用いても良い。

本発明の透明導電積層体を透明タッチパネルの可動電極基板として用いた場合には、固定電極基板には前記有機高分子フィルム基板、ガラス基板あるいはこれらの積層体基板上に透明導電層を形成したものをを用いても良い。透明タッチパネルの強度、重量の点から、単層又は積層体よりなる固定電極基板の厚さは 0.4 ~ 2.0 mm が好ましい。

また、最近では透明タッチパネルの入力側（使用者側）の面に偏光板または、（偏光板＋位相差フィルム）を積層した構成の新しいタイプの透明タッチパネルが開発されてきている。この構成の利点は主として前記偏光板または、（偏光板＋位相差フィルム）の光学作用によって、透明タッチパネル内部における外来光の反射率を半分以上に低減し、透明タッチパネルを設置した状態でのディスプレイのコントラストを向上させることにある。

このようなタイプの透明タッチパネルでは、偏光が透明導電積層体を通過することから、有機高分子フィルムとして光学等方性に優れた特性を有するものを用いる事が好ましく、具体的には基板の遅相軸方向の屈折率を n_x 、進相軸方向の屈折率を n_y 、基板の厚みを d (nm) とした場合に $Re = (n_x - n_y) \times d$ (nm) で表される面内リターデーション値 Re が少なくとも 30 nm 以下であることが好ましく、20 nm 以下であることがより好ましい。なお、ここで基板の面内リターデーション値は多波長複屈折率測定装置（日本分光株式会社製 M-150）を用いて測定した波長 590 nm での値で代表している。

上記に例示した透明導電性積層体を偏光が通過するタイプの透明タッチパネルの用途においては、透明電極基板の面内リターデーション値が非常に重要であるが、これに加えて透明電極基板の三次元屈折率特性、すなわち基板の膜厚方向の屈折率を n_z とした時に $K = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ で表されるK値が $-250 \sim +150 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $-200 \sim +100 \text{ nm}$ の範囲にあることが透明タッチパネルの優れた視野角特性を得る上でより好ましい。

これらの光学等方性に優れた特性を示す有機高分子フィルムとしては、例えば、ポリカーボネート、非晶性ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、非晶性ポリオレフィンおよびこれらの変性物もしくは別種材料との共重合物等の成型基板、エポキシ系樹脂等の熱硬化型樹脂の成型基板やアクリル樹脂等の紫外線硬化性樹脂の成型基板等が例示される。成形性や製造コスト、熱的安定性等の観点から、ポリカーボネート、非晶性ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、非晶性ポリオレフィンおよびこれらの変性物もしくは別種材料との共重合物等の成型基板が最も好ましく挙げられる。

より具体的には、ポリカーボネートとしては例えば、ビスフェノールA、1,1-ジ(4-フェノール)シクロヘキシリデン、3,3,5-トリメチル-1,1-ジ(4-フェノール)シクロヘキシリデン、フルオレン-9,9-ジ(4-フェノール)、フルオレン-9,9-ジ(3-メチル-4-フェノール)等からなる群から選ばれる少なくとも一つの成分をモノマー単位とする重合体や共重合体またはこれらの混合物であり、平均分子量がおおよそ $15000 \sim 100000$ の範囲のポリカーボネート（商品としては、例えば帝

人株式会社「ピュアエース」、帝人化成株式会社製「パンライト」やバイエル社製「A p e c H T」等が例示される）の成型基板が好ましく用いられる。

また非晶性ポリアリレートとしては、商品として鐘淵化学工業株式会社製「エルメック」、ユニチカ株式会社製「Uポリマー」、イソノバ社製「イサリル」等の成型基板が例示される。

また非晶性ポリオレフィンとしては、商品として日本ゼオン株式会社製「ゼオノア」やJ S R株式会社製「アートン」等の成型基板が例示される。

またこれらの高分子材料の成形方法としては、熔融押出法や溶液流延法、射出成型法等の方法が例示されるが、優れた光学等方性を得る観点からは、特に溶液流延法を用いて成形を行うことが好ましい。

（４）透明導電層

本発明においては、上記低屈折率層上に接して透明導電膜が設けられる。上記低屈折率層に接して透明導電膜を設けることにより、透明導電性積層体の光学特性、筆記耐久性等の機械特性が向上する。ここで透明導電層としては、酸化錫を2～20重量%含むITO膜やアンチモンまたはフッ素等をドーピングした酸化錫膜がある。透明導電層の形成方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法あるいは塗工法、印刷法、CVD法があるが、PVD法またはCVD法が好ましい。PVD法またはCVD法の場合、透明導電層の厚さは、透明性と導電性の点から5～50nmが好ましい。更に、透明導電層として主として結晶質の酸化インジウムよりなる膜がより好ましい。特に、結晶粒径が2000nm以下の主として結晶質のインジウム酸化物からなる層が好ましく用いられる。結晶粒径が2000nmを超えるとペン入力耐

久性が悪くなるため好ましくない。光学特性及び抵抗値の安定性の点から、膜厚は12～30nmがより好ましい。透明導電層の膜厚が12nm未満では抵抗値の経時安定性に劣る傾向があり、また30nmを超えると透明導電性積層体の透過率が低下するため好ましくない。タッチパネルの消費電力の低減と回路処理上の必要等から、膜厚12～30nmにおいて表面抵抗値が100～2000Ω/□、より好ましくは140～2000Ω/□の範囲を示す透明導電層を用いることが好ましい。

上記主として結晶質のインジウム酸化物からなる層には、透明性向上、表面抵抗値の調整等の目的で、酸化錫、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛等の金属酸化物を1種または2種以上添加することが出来る。特に、結晶質のインジウム錫酸化物（ITO）は透明性、導電性が優れており好ましく用いられる。

上記結晶粒径2000nm以下の主として結晶質のインジウム酸化物からなる層を得る方法の一例として、結晶質のインジウム錫酸化物膜を得る方法を以下に示す。先ず微小な結晶核を含む非晶質のインジウム錫酸化物膜をスパッタリング法、イオンブレーディング法、真空蒸着法、等の公知のPVD法を用いて積層する。次に、100～150℃の温度でアニール処理を行い微小な結晶核を中心として結晶成長させる。PVD法による形成条件に依存して、例えば、最小粒径10nmで最大粒径300nmの範囲に結晶粒径が分布している膜や最小粒径250nmで最大粒径2000nmの範囲に結晶粒径が分布している膜が得られる。この様な膜を本発明の透明導電層として用いることによりペン入力耐久性が向上することから、結晶粒径が分布する様な膜構造であるためにペン入力時に透明導電層にかかる応力が結晶粒界で緩和され、透明導電層自体の膜強度

が向上していることが推測される。ここで結晶粒径とは、透過型電子顕微鏡（TEM）下で観察される多角形状又は長円状の各領域における対角線又は直径の中で最大のものと定義する。

（５）もう１面の硬化樹脂層

本発明の透明導電性積層体を可動電極基板として用いた場合は、透明タッチパネルで外力が加わる面には、硬化樹脂層を設けることが好ましい。硬化樹脂層を形成するための材料としては、例えばメチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等を原料としたオルガノシラン系の熱硬化性樹脂やエーテル化メチロールメラミン等を原料としたメラミン系熱硬化性樹脂、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等を原料とした多官能アクリレート系紫外硬化性樹脂等があり、必要に応じて、シリカ超微粒子等を混合したものを用いることができる。硬化樹脂層の厚さは、可撓性、耐摩擦性の点から2～5 μm が好ましい。

（６）中間層

本発明の透明導電性積層体は、本発明の目的を損なわない範囲で、該透明導電性積層体を構成する各層、すなわち、有機高分子フィルムと硬化樹脂層の間、硬化樹脂層と光学干渉層の間に接着層等の中間層を有していてもよい。

例えば、硬化樹脂層は有機高分子フィルム上に直接、もしくは適当なアンカー層を介して積層される。こうしたアンカー層としては例えば、該硬化樹脂層と有機高分子フィルムとの密着性を向上させる機能を有する層や、K値が負の値となる三次元屈折率特性を有する層等の各種の位相補償層、水分や空気の透過を防止する機能もしくは水分や空気を吸収する機能を有する層、紫外線や赤外線を吸収する機能を有する層、基板の帯電性を低下させる機能を有する層等

が好ましく挙げられる。

(7) 積層タイプ有機高分子フィルム基板

本発明の透明導電性積層体をタッチパネルの可動電極基板として使用する場合、タッチパネルの指入力耐久性（打点特性）、ペン入力耐久性（ペン摺動性）、高温又は高温高湿環境下での信頼性を向上するために、有機高分子フィルムの透明導電層と反対側の面に有機高分子フィルムよりヤング率が低い透明弾性層を介して透明基材を積層する構成を採用することができる。

図2にこの態様の透明導電性積層体の構成例を示す。図2において、図1と同じ部材は図1と同じ参照番号で示す。即ち、有機高分子フィルム1、硬化樹脂層2、高屈折率層3、低屈折率層4、透明導電層5、硬化樹脂層6である。この態様では、基板フィルムは有機高分子フィルム1と透明基材8の間に透明弾性層7を挟持する形で積層されて構成され、その両面に硬化樹脂層2、6が設けられている。

本発明に好適に用いられる透明弾性層としては、透明性が高く、該透明高分子フィルムよりヤング率が低く、該透明高分子フィルム及び該透明基材の双方に密着性が良い材料であることが好ましい。ペン入力時の衝撃を緩衝するためには、該透明弾性層のヤング率を該透明高分子フィルムのヤング率より小さくする必要がある。しかし、極端にヤング率が小さい場合には透明導電性積層体の打ち抜き、スリット等の加工工程で該透明弾性層が刃に付着し異物欠点の原因になるため好ましくない。好ましいヤング率の範囲は透明高分子フィルムのヤング率の約 $1/5 \sim 1/80$ である。例えば透明高分子フィルムがポリエチレンテレフタレートフィルムの場合には、該透明弾性層のヤング率は $7 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9$ Paとなる。

該透明弾性層のヤング率は、超微小押し込み高さ試験機（N a n

o Indentation Tester、株式会社エリオニクス製、ENT-1100a)で測定する。該透明弾性層の表面(透明高分子フィルムと反対側)に三角錐圧子(稜間角115度、ダイヤモンド)を荷重15mgf(147 μ N)で0.5 μ mの深さまで押し込み、除荷した時のグラフの傾きよりヤング率を計算する。

該透明弾性層の厚さは5~45 μ m、好ましくは10~40 μ mである。5 μ m未満ではペン入力時の衝撃を緩衝する効果は小さく、また45 μ mを超えると透明導電性積層体の打ち抜き、スリット等の加工工程で該透明弾性層が刃に付着し異物欠点の原因になるため好ましくない。

該透明弾性層に用いられる材料としては、例えばポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂がある。中でもシリコーン系樹脂がタッチパネル作製工程や高温環境下に放置した時のヤング率の変化が少ない点から好ましい。

(8) タッチパネル

かくして本発明の透明導電性積層体は、少なくとも片面に透明導電層が設けられた2枚の透明電極基板が、互いの透明導電層同士が向かい合うように配置されて構成された透明タッチパネルにおいて、透明電極基板の少なくとも1枚として用いることができる。具体的には、後述の実施例で明らかにされる。

図3に本発明の透明導電性積層体を用いたタッチパネルの構成例を示す。

図1、図2に示したような透明導電性積層体P、Rは一方の電極基板として使用される。図3では、図2の透明導電性積層体Rを可動電極基板とし、その透明導電膜5に対向する形で、ガラス基板9の表面に透明導電膜10が形成され、さらにその表面にドットスペ

一サ 1 1 が形成されている固定電極基板 F が配置されて、タッチパネルが構成される。可動電極基板 R と固定電極基板 F の間のスペースはスペーサ（図示せず）を用いて通常 10 ～ 100 μm の間隔に設定されている。この可動電極基板をその表面上から指あるいは筆（ペン）で押すと、その押した位置に可動電極基板 R と固定電極基板 F の間で接点ができるので、その入力位置を電位差で検出することが可能になる。ドットスペーサ 1 1 は可動電極基板 R が撓んで自然力で固定電極基板と接触することを防止するが、指あるいはペンで入力することは可能にするために設けられるもので必須ではない。

図 4 は、タッチパネルを液晶表示装置に取付けた例を示す。図 4 において、相対する可動電極基板 1 3 と固定電極基板 1 4 からなるタッチパネル 1 5 が、液晶表示装置 1 9 の上に設置されている。液晶表示装置 2 3 は、典型的には、内側表面に透明電極 1 8、20 が設けられた 2 枚のガラス基板 1 7、21 の間に液晶層 1 9 が挟持され、かつガラス基板 1 7、21 の外側に偏光板 1 6、22 が配置されて構成されている。勿論、液晶表示装置の具体的構成はこの例に限定されないし、また例えば偏光子が液晶表示装置ではなくタッチパネルの側に配置される構成例などもある。

実施例

以下、本発明の具体例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

以下の実施例において、リニアリティ、ヤング率、平均一次粒子径の測定方法は次のとおりである。

リニアリティ

可動電極基板上又は固定電極基板上の平行電極間に直流電圧 5 V

を印加する。平行電極と垂直の方向に 5 mm 間隔で電圧を測定する。測定開始位置 A の電圧を E_A 、測定終了位置の電圧 B の電圧を E_B 、A からの距離 X における電圧実測値 E_X 、理論値を E_T 、リニアリティを L とすると、

$$E_T = (E_B - E_A) \cdot X / (B - A) + E_A$$

$$L (\%) = (|E_T - E_X|) / (E_B - E_A) \cdot 100$$

ヤング率

超微小押し込み硬さ試験機 (Nano Indentation Tester、株式会社エリオニクス製、ENT-1100a) を用いて測定する。透明弾性層の表面に三角錘圧子 (稜間角 115° 、ダイヤモンド) を荷重 15 mg f ($1.47 \mu\text{N}$) で $0.5 \mu\text{m}$ の深さまで押し込み、除荷した時のグラフの傾きよりヤング率を計算する。

微粒子の平均一次粒子径

微粒子の平均一次粒子径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置を使用して測定した。

[実施例 1]

厚さ $188 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人 (株) 製 OFW) の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ $3 \mu\text{m}$ の硬化樹脂層 (1) を形成した。

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン (信越化学社製 「KBM403」) とメチルトリメトキシシラン (信越化学社製 「KBM13」) を 1 : 1 のモル比で混合し、酢酸水溶液 ($\text{pH}=3.0$) により公知の方法で前記シランの加水分解を行った。こうして得たシランの加水分解物に対して、固形分の重量比率 20 : 1 の割合で N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメトキシシラン (信越化学社製 「KBM603」) を添加し、更にイソプロピルアルコールと n-ブタノールの混

合溶液で希釈を行い、アルコキシシラン塗工液 A を作製した。

次いで塗工液 A 中に 1 次粒子径が 20nm の ZnO 微粒子を ZnO 微粒子とアルコキシシランの重量比率が 75 : 25 となるように混合した塗工液 B を作製した。硬化樹脂層 (1) と反対面の PET 面上に、塗工液 B をバーコート法でコーティングを行い 130℃ 2 分間の焼成後、膜厚が 70nm の高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に塗工液 A をバーコート法によりコーティングを行い 130℃ 2 分間の焼成後、膜厚が 45nm の低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらにこの低屈折率層上に、酸化インジウムと酸化錫が重量比 9 : 1 の組成で充填密度 98% の酸化インジウム-錫ターゲットを用いスパッタリング法により IT0 層を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作成した。IT0 製膜後の透明導電性積層体の全光線透過率は 91.3%、ヘーズ値は 2.4% であった。

他方、厚さ 1.1mm のガラス板の両面に SiO₂ ディップコートを行った後、スパッタリング法により、同様な方法で厚さ 18nm の IT0 膜を形成した。次に IT0 膜上に高さ 7 μm、直径 70 μm、ピッチ 1.5mm のドットスペーサを形成することにより、固定電極基板を作製した。作製した固定電極基板と可動電極基板用いて図 5 の透明タッチパネルを作製した。作製した透明タッチパネルの可動電極側から先端が 0.8R のポリアセタール製のペンを用いて 250g 荷重で直線往復 30 万回の筆記耐久性試験を行った。筆記耐久性試験後の透明タッチパネルの電気特性 (リニアリティ) 及び光学干渉層の外観を観察した。結果を表 1 に示す。

[実施例 2]

厚さ 188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人 (株) 製 OFW) の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を

用いて厚さ $3\mu\text{m}$ の硬化樹脂層（１）を形成した。次に反対面に平均一次粒子径 $4.0\mu\text{m}$ のシリカ粒子を樹脂固形分１００重量部に対して０．１重量部の割合で混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ $3\mu\text{m}$ の硬化樹脂層（２）を形成した。なお、以下の実施例でも硬化樹脂層においてシリカ粒子を添加した例では全てこの構成である。

実施例１で用いた塗工液Ａ中に一次粒子径が 50nm の SnO_2 微粒子を SnO_2 微粒子とアルコキシシランの重量比率が $50:50$ となるように混合した塗工液Ｃを作成した。シリカ粒子を含有する上記硬化樹脂層（２）面上に、塗工液Ｃをバーコート法でコーティングを行い 130°C ２分間の焼成後、膜厚が 70nm の高屈折率層を形成した。実施例１で用いた塗工液Ａ中に一次粒子径が 90nm の MgF_2 微粒子を MgF_2 微粒子とアルコキシシランの重量比率が $10:90$ となるように混合した塗工液Ｄを作成した。塗工液Ｄを該高屈折率層上にバーコート法によりコーティングを行い 130°C ２分間の焼成後、膜厚が 50nm の低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。スパッタリングターゲットとしてインジウムと錫が重量比 $9:1$ の組成でインジウム-錫合金ターゲットを用いて反応性スパッタリング法により、該低屈折率層上にインジウム錫低級酸化物膜を形成後、 150°C １５時間熱処理し、厚さ 19nm 、表面抵抗値は約 $400\Omega/\square$ （約 $400\Omega/\text{平方}$ ）の結晶性のITO膜を形成し可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は 90.2% 、ヘーズ値は 2.8% であった。

作製した可動電極基板と実施例１と同様の透明導電層付ガラス固定電極基板を用いて図５の透明タッチパネルを作製した。実施例１と同様 250g 荷重で直線往復 30 万回の筆記耐久性試験を行った。試験結果を表１に示す。

〔実施例 3〕

厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製 0FW）の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層（1）を形成した。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層（2）を形成した。実施例1で用いた塗工液A中に1次粒子径が60nmの ZrO_2 微粒子を ZrO_2 微粒子とアルコキシシランの重量比率が50：50となるように混合した塗工液Eを作製した。シリカ粒子を含有する硬化樹脂層2面上に、塗工液Eをバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が70nmの高屈折率層を形成した。実施例1で用いた塗工液A中に1次粒子径が20nmの Al_2O_3 微粒子を Al_2O_3 微粒子とアルコキシシランの重量比率が15：85となるように混合した塗工液Fを作製した。塗工液Fを該高屈折率層上にバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が45nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらに実施例2と同様に該低屈折率層上にITO膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は89.8%、ヘーズ値は2.5%であった。

他方、厚さ75 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製 0FW）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層を形成した。片面の硬化樹脂層（2）面上に、塗工液Eをバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が70nmの高屈折率層を形成した。続いて塗工液Fを該高屈折率層上にバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が45nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらに実施例2と同

様に該低屈折率層上にITO膜を形成し可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は90.2%、ヘーズ値は1.5%であった。この透明導電性積層体を用いてITO膜を形成した側と反対面が接するように1.1mmのポリカーボネートシートと粘着剤を使用して貼り合わせ、次にITO膜上に高さ7 μ m、直径70 μ m、ピッチ1.5mmのドットスペーサを形成することにより固定電極基板を作製した。

作製した可動電極基板と固定電極基板を用いて図6の透明タッチパネルを作製し、実施例1と同様に250g荷重で直線往復30万回の筆記耐久性試験を行った。試験結果を表1に示す。

[実施例4]

厚さ188 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製 0FW）の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μ mの硬化樹脂層（1）を形成した。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μ mの硬化樹脂層（2）を形成した。

実施例1で用いた塗工液A中に1次粒子径が20nmのTiO₂微粒子をTiO₂微粒子とアルコキシシランの重量比率が50：50となるように混合した塗工液Gを作製した。シリカ粒子を含有する上記硬化樹脂層（2）面上に、塗工液Gをバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に実施例1で用いた塗工液Aをバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらに実施例1と同様にこの該低屈折率層上にITO膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電層積

層体の全光線透過率は90.8%、ヘーズ値は2.2%であった。

他方、厚さ100 μm のポリカーボネートフィルム（帝人（株）製ピュアエース）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層を形成した。以下上記可動電極基板と同様に、片面の硬化樹脂層（2）面上に、塗工液Gをバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に実施例1で用いた塗工液Aをバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらに該低屈折率層上にITO膜を形成し、透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は90.5%、ヘーズ値は2.3%であった。この透明導電性積層体にITO膜を形成した側と反対面が接するように1.1mmのポリカーボネートシートと粘着剤を使用して貼り合わせ、次にITO膜上に高さ7 μm 、直径70 μm 、ピッチ1.5mmのドットスペーサを形成することにより、固定電極基板を作製した。作製した可動電極基板と固定電極基板を用いて図6の透明タッチパネルを作製し、実施例1と同様に250g荷重で直線往復30万回の筆記耐久性を確認した。試験結果を表1に示す。

[参考例]

厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製 0FW）の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層（1）を形成した。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層（2）を形成した。実施例1で用いた塗工液A中に1次粒子径が20nmの TiO_2 微粒子を TiO_2 微粒子とアルコキ

シシランの重量比率が90：10となるように混合した塗工液Hを作製した。シリカ粒子含有の上記硬化樹脂層（2）面上に、塗工液Hをバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が70nmの高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に実施例1で用いた塗工液Aをバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が50nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作製した。さらに実施例1と同様に該低屈折率層上にITO膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は91.0%、ヘーズ値は2.7%であった。

作製した可動電極基板と実施例1と同様の透明導電層付ガラス固定電極基板を用いて図5の透明タッチパネルを作製した。実施例1と同様に250g荷重で直線往復30万回の筆記耐久性試験を行った。結果を表1に示す。

[比較例1]

厚さ188 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製 OFW）の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μ mの硬化樹脂層（1）を形成した。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μ mの硬化樹脂層（2）を形成した。

テトラブトキシチタネート（日本槽達社製「B-4」）をリグロイン（和光純薬工業社製の等級が特級品）とブタノール（和光純薬工業社製の等級が特級品）の混合溶媒で希釈した塗工液Iを作製した。シリカ粒子含有の上記硬化樹脂層上に、塗工液Iをバーコート法を用いてコーティングし130℃で2分間焼成した後、膜厚75nmの高屈折率層を形成した。さらに実施例1で用いた塗工液Aを該高屈折率

層上にバーコート法を用いてコーティングし130℃で2分間焼成した後、膜厚45nmの低屈折率層を形成し、高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作製した。さらに実施例1と同様に該低屈折率層上にITO膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電性積層体の全光線透過率は89.5%、ヘーズ値は2.7%であった。

作製した可動電極基板と実施例1と同様の透明導電層付ガラス固定電極基板を用いて図5の透明タッチパネルを作製した。実施例1と同様に250g荷重で直線往復30万回の筆記耐久性試験を行った。結果を表1に示す。

表 1

	全光透過率 (%)	ヘーズ (%)	250g荷重直線往復30 万回筆記耐久性
実施例 1	91.3	2.4	電気特性、外観とも 変化なし
実施例 2	90.2	2.8	電気特性、外観とも 変化なし
実施例 3	可動電極:91.1 固定電極:90.8	可動電極:2.4 固定電極:1.7	電気特性、外観とも 変化なし
実施例 4	可動電極:89.8 固定電極:90.2	可動電極:2.5 固定電極:1.5	電気特性、外観とも 変化なし
参考例	91.0	2.7	電気特性異常、光学 干渉層剥がれ
比較例 1	89.5	2.7	電気特性異常、光学 干渉層剥がれ

[実施例5]

厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製 OFW）の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層（1）を形成した。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層2を形成した。

次いで塗工液Iの含有量が80%となるように塗工液Iと実施例1で用いた塗工液Aを混合した金属アルコキシドの混合液中に1次粒子径が20 nmのZnO微粒子をZnO微粒子と金属アルコキシドの重量比率が20：80となるように混合した塗工液Jを作製した。シリカ粒子を含有する上記硬化樹脂層（2）面上に、塗工液Jをバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が70 nmの高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に塗工液Aをバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が45 nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらにこの低屈折率層上に、酸化インジウムと酸化錫が重量比9：1の組成で充填密度98%の酸化インジウム-錫ターゲットを用いスパッタリング法によりITO層を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作成した。形成されたITO層の膜厚は約20 nm、表面抵抗は約280 Ω/\square であった。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は93.0%、ヘーズ値は2.5%であった。

他方、可動電極基板と実施例1と同様に作製した透明導電層付き固定電極基板を用いて図5の透明タッチパネルを作製した。作製した透明タッチパネルの可動電極側から先端が0.8 Rのポリアセタール製のペンを用いて250 g荷重で直線往復45万回の筆記耐久性試験を行った。筆記耐久性試験後の透明タッチパネルの電気特性

(リニアリティ) 及び光学干渉層の外観を観察した。結果を表 2 に示す。

[実施例 6]

厚さ $188\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人 (株) 製 0FW) の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ $3\ \mu\text{m}$ の硬化樹脂層 (1) を形成した。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ $3\ \mu\text{m}$ の硬化樹脂層 (2) を形成した。

比較例 1 で用いた塗工液 I 中に 1 次粒子径が $20\ \text{nm}$ の TiO_2 微粒子を TiO_2 微粒子と金属アルコキシドの重量比率が 25 : 75 となるように混合した塗工液 K を作製した。シリカ粒子を含有する上記硬化樹脂層 (2) 面上に、塗工液 K をバーコート法でコーティングを行い 130°C 2 分間の焼成後、膜厚が $40\ \text{nm}$ の高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に塗工液 A をバーコート法によりコーティングを行い 130°C 2 分間の焼成後、膜厚が $40\ \text{nm}$ の低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらに実施例 5 と同様にこの該低屈折率層上に IT0 膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。IT0 製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は 93.1%、ヘーズ値は 2.4% であった。

他方、厚さ $75\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人 (株) 製 0FW) の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ $3\ \mu\text{m}$ の硬化樹脂層を形成した。以下上記可動電極基板と同様に、硬化樹脂層の片面上に、塗工液 K をバーコート法でコーティングを行い 130°C 2 分間の焼成後、膜厚が $40\ \text{nm}$ の高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に塗工液 A をバー

コート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらに実施例5と同様に該低屈折率層上にITO膜を形成し、透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は92.8%、ヘーズ値は1.7%であった。この透明導電性積層体にITO膜を形成した側と反対面が接するように1.1mmのポリカーボネートシートと粘着剤を使用して貼り合わせ、次にITO膜上に高さ7μm、直径70μm、ピッチ1.5mmのドットスペーサを形成することにより、固定電極基板を作製した。

作製した可動電極基板と固定電極基板を用いて図6の透明タッチパネルを作製し、実施例5と同様に250g荷重で直線往復45万回の筆記耐久性を確認した。試験結果を表2に示す。

[実施例7]

厚さ188μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製 OFW）の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3μmの硬化樹脂層（1）を形成した。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3μmの硬化樹脂層（2）を形成した。

比較例1で用いた塗工液Iの含有量が90%となるように塗工液Iと塗工液Aを混合した金属アルコキシドの混合液中に1次粒子径が20nmのTiO₂微粒子をTiO₂微粒子と金属アルコキシドの重量比率が15：85となるように混合した塗工液Lを作製した。シリカ粒子を含有する上記硬化樹脂層（2）面上に、塗工液Lをバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に塗工液

Aをバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらに実施例5と同様にこの該低屈折率層上にITO膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電性積層体の全光線透過率は93.4%、ヘーズ値は2.8%であった。

他方、厚さ1.0mmのポリカーボネートシート（帝人化成（株）製 パンライト）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3μmの硬化樹脂層を形成した。硬化樹脂層の片面上に、塗工液Lを12スピンコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に塗工液Aをバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が40nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらに実施例5と同様に該低屈折率層上にITO膜を形成し、透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電性積層体の全光線透過率は94.0%、ヘーズ値は1.8%であった。ITO膜上に高さ7μm、直径70μm、ピッチ1.5mmのドットスペーサを形成することにより、固定電極基板を作製した。

作製した可動電極基板と固定電極基板を用いて図6の透明タッチパネルを作製し、実施例5と同様に250g荷重で直線往復45万回の筆記耐久性を確認した。試験結果を表2に示す。

表 2

	全光透過率 (%)	ヘーズ (%)	250g荷重直線往復 30万回筆記耐久性
実施例 5	93.0	2.5	電気特性、外観と も変化なし
実施例 6	可動電極:93.1 固定電極:92.8	可動電極:2.4 固定電極:1.7	電気特性、外観と も変化なし
実施例 7	可動電極:93.4 固定電極:94.0	可動電極:2.8 固定電極:1.8	電気特性、外観と も変化なし

〔実施例 8〕

厚さ 188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製 OFW）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ 3 μm の硬化樹脂層（1）を形成した。

塗工液 I 中に平均一次粒子径が 0.5 μm のシリカ微粒子をテトラブトキシチタネートの 100 重量部に対して 0.3 重量部になるように混合し塗工液 M を作成した。

塗工液 M を硬化樹脂層（1）面上にバーコート法でコーティングを行い 130℃2 分間の焼成後、膜厚が 50 nm の高屈折率層を形成した。前記高屈折率層上にアルコキシシラン塗工液 A をバーコート法によりコーティングを行い 130℃2 分間の焼成後、膜厚が 45 nm の低屈折率層を形成し、高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作製した。

さらにこの低屈折率層上に、実施例 1 と同様の ITO 層を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。形成された I

ITO層の膜厚は約20nm、表面抵抗値は約280Ω/□であった。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は91.7%、ヘーズ値は1.4%であった。

他方、実施例5と同様に作製した透明導電層付き固定電極基板と可動電極基板を用いて図5の透明タッチパネルを作製した。作製した透明タッチパネルの可動電極側から先端が0.8Rのポリアセタール製のペンを用いて250g荷重で直線往復30万回の筆記耐久性試験を行った。筆記耐久性試験後の透明タッチパネルの電気特性（リニアリティ）の測定及び光学干渉層の外観の観察を実施した。可動電極基板と固定電極基板の透明導電層同士の引っ付き現象を確認する為に、前記ペンを用いて任意の圧力で透明タッチパネルを押し可動電極基板と固定電極基板の透明導電層同士を接触させ、ペンを移動させた後の可動電極基板と固定電極基板の透明導電層同士の引っ付き現象の有無を調べた。また透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置し、透明タッチパネルを介して液晶画面の見え方を観察した。結果を表3に示す。

[実施例9]

厚さ188μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製 OFW）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3μmの硬化樹脂層（1）を形成した。

塗工液Mと塗工液Aの混合比が70：30になるように塗工液Nを作製し、塗工液Nに1次粒子径が20nmのTiO₂微粒子をTiO₂微粒子と金属アルコキシドの重量比率が30：70となるように混合した塗工液Oを作製した。上記硬化樹脂層（1）面上に、塗工液Oをバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成

後、膜厚が 55 nm の高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に実施例 1 で用いた塗工液 A をバーコート法によりコーティングを行い 130℃ 2 分間の焼成後、膜厚が 40 nm の低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作製した。さらに実施例 1 と同様にこの該低屈折率層上に ITO 膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO 製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は 90.1%、ヘーズ値は 2.1% であった。

他方、厚さ 75 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製 OFW）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ 3 μ m の硬化樹脂層 1 を形成した。以下上記可動電極基板と同様に、硬化樹脂層 1 面上に、塗工液 L をバーコート法でコーティングを行い 130℃ 2 分間の焼成後、膜厚が 55 nm の高屈折率層を形成した。続いて該高屈折率層上に塗工液 A をバーコート法によりコーティングを行い 130℃ 2 分間の焼成後、膜厚が 40 nm の低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作製した。さらに該低屈折率層上に実施例 1 と同様に ITO 膜を形成し、透明導電性積層体を作製した。ITO 製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は 90.4%、ヘーズ値は 1.9% であった。この透明導電性積層体に ITO 膜を形成した側と反対面が接するように 1.1 mm のポリカーボネートシートと粘着剤を使用して貼り合わせ、次に ITO 膜上に高さ 7 μ m、直径 70 μ m、ピッチ 1.5 mm のドットスペーサを形成することにより、固定電極基板を作製した。

作製した可動電極基板と固定電極基板を用いて図 6 の透明タッチパネルを作製し、実施例 8 と同様に筆記耐久性試験後の透明タッチパネルの電気特性（リニアリティ）の測定及び光学干渉層の外観の

観察を実施した。また、可動電極基板と固定電極基板の透明導電層同士の引っ付き現象の有無を調べた。更に透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置し、透明タッチパネルを介して液晶画面の見え方を観察した。試験結果を表3に示す。

[比較例2]

厚さ188 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製 OFW）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μ mの硬化樹脂層（1）を形成した。

実施例8で用いた塗工液I中に平均1次粒子径が0.5 μ mのシリカ微粒子をテトラブトキシタネートの100重量部に対して1.0重量部となるように混合し塗工液Pを作製した。塗工液Pを、硬化樹脂層（1）面上にバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が50nmの高屈折率層を形成した。続いて高屈折率層上に実施例8で用いた塗工液Aをバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が45nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干涉層を作製した。さらに実施例8と同様にこの該低屈折率層上にITO膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO製膜後の透明導電性積層体の全光線透過率は91.8%、ヘーズ値は2.6%であった。作製した透明導電性積層体のヘーズ値は、添加した微粒子量が多かったため高く若干白濁していた。

上記で作製した可動電極基板と実施例8と同様の固定電極基板を用いて図5の透明タッチパネルを作製した。透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置し、透明タッチパネルを介して液晶画面の見え方を観察した。添加した微粒子量が多いため液晶画面がぼ

やけて見え視認性が悪かった。

〔比較例 3〕

厚さ 188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製 OFW）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ 3 μm の硬化樹脂層（1）を形成した。

実施例 8 で用いた塗工液 I 中に 1 次粒子径が 1.5 μm のシリカ微粒子をテトラブトキシチタネートの 100 重量部に対して 0.3 重量部となるように混合し塗工液 Q を作製した。塗工液 Q を、硬化樹脂層（1）面上にバーコート法でコーティングを行い 130℃ 2 分間の焼成後、膜厚が 50 nm の高屈折率層を形成した。続いて高屈折率層上に塗工液 A をバーコート法によりコーティングを行い 130℃ 2 分間の焼成後、膜厚が 45 nm の低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を形成した。

さらに実施例 8 と同様にこの該低屈折率層上に ITO 膜を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。ITO 製膜後の透明導電性積層体の全光線透過率は 91.4%、ヘーズ値は 2.3% であった。

作製した可動電極基板と実施例 8 と同様の固定電極基板を用いて図 5 の透明タッチパネルを作製した。実施例 8 と同様に筆記耐久性試験を行った。光学干渉層中に添加した微粒子の 1 次粒子径が大きかった為筆記耐久性試験時に光学干渉層から微粒子が脱落したことにより、透明タッチパネルの電気特性（リニアリティ）及び光学干渉層の外観は非常に悪かった。更に透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置し、透明タッチパネルを介して液晶画面の見え方を観察した。添加した微粒子の 1 次粒子が大きいため液晶画面が

ギラツいて観察された。

表 3

	筆記耐久性	引っ付き現象 の有無	液晶画面の見 え方
実施例 8	電気特性、外観とも 変化なし	なし	良好
実施例 9	電気特性、外観とも 変化なし	なし	良好

〔実施例 10〕

厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製 OFW）の両面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層（1）を形成した。

実施例 8 で作成した塗工液 M を硬化樹脂層（1）面上にバーコート法でコーティングを行い130 $^{\circ}\text{C}$ 2 分間の焼成後、膜厚が50nmの高屈折率層を形成した。

次にトリメチロールプロパントリアクリレート31.3重量部とジメチロールプロパンヘキサアクリレート62.6重量部からなる紫外線硬化性樹脂と1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン5.0重量部、ベンゾフェノン1.0重量部からなる光開始剤とイソプロピルアルコールと1-メトキシ-2-プロパノールの混合溶剤よりなる希釈剤を用いて、塗工液 R を作製した。

前記高屈折率層上に塗工液 R をバーコート法によりコーティングを行い60 $^{\circ}\text{C}$ 2 分間の乾燥後、強度160 W/cm の高圧水銀灯を用いて積算光量300 mJ/cm^2 の条件で塗付膜を硬化させることにより、膜

厚が45nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作製した。さらにこの低屈折率層上に、実施例1と同様にITO層を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作製した。形成されたITO層の膜厚は約20nm、表面抵抗値は約 $280 \Omega/\square$ であった。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は90.1%、ヘーズ値は1.4%であった。

他方、実施例1と同様にITO膜付きの固定電極基板を作製した。作製した固定電極基板と可動電極基板を用いて図5の透明タッチパネルを作製した。作製した透明タッチパネルの可動電極側から先端が0.8Rのポリアセタール製のペンを用いて250g荷重で直線往復30万回の筆記耐久性試験を行った。筆記耐久性試験後の透明タッチパネルの電気特性（リニアリティ）の測定及び光学干渉層の外観の観察を実施した。可動電極基板と固定電極基板の透明導電層同士の引っ付き現象を確認する為に、前記ペンを用いて任意の圧力で透明タッチパネルを押し可動電極基板と固定電極基板の透明導電層同士を接触させ、ペンを移動させた後の可動電極基板と固定電極基板の透明導電層同士の引っ付き現象の有無を調べた。また透明タッチパネルを高精細カラー液晶画面上に設置し、透明タッチパネルを介して液晶画面の見え方を観察した。結果を表4に示す。

〔実施例11〕

厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人（株）製 OFW）の片面に紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層（1）を形成した。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm の硬化樹脂層（2）を形成した。

シリカ粒子を含有する上記硬化樹脂層（2）面上に、実施例7の

塗工液 L をバーコート法でコーティングを行い 130 °C 2 分間の焼成後、膜厚が 55nm の高屈折率層を形成した。続いて高屈折率層上に実施例 10 で用いた塗工液 R をバーコート法によりコーティングを行い 60°C 2 分間の乾燥後、強度 160 W/cm の高圧水銀灯を用いて積算光量 300 mJ/cm² の条件で塗付膜を硬化させることにより、膜厚が 45 nm の低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作成した。さらにこの低屈折率層上に、酸化インジウムと酸化錫が重量比 9 : 1 の組成で充填密度 98% の酸化インジウム-錫ターゲットを用いスパッタリング法により IT0 層を形成し、可動電極基板となる透明導電性積層体を作成した。形成された IT0 層の膜厚は約 20nm、表面抵抗は約 280 Ω/□であった。IT0 製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は 90.6%、ヘーズ値は 2.5 % であった。

他方、実施例 1 と同様の IT0 膜付きに固定電極基板を作製した。作製した固定電極基板と可動電極基板用いて図 5 の透明タッチパネルを作製した。作製した透明タッチパネルの可動電極側から先端が 0.8 R のポリアセタール製のペンを用いて 250 g 荷重で直線往復 30 万回の筆記耐久性試験を行った。筆記耐久性試験後の透明タッチパネルの電気特性（リニアリティ）及び光学干渉層の外観を観察した。結果を表 4 に示す。

表 4

	筆記耐久性	引っ付き現象の有無	液晶画面の見え方
実施例10	電気特性、外観変化なし	なし	良好
実施例11	電気特性、外観変化なし	なし	良好

〔実施例 12、13〕

図3は、実施例12、13の透明導電性積層体を用いたタッチパネルである。図中、9はガラス基板、5と10は透明導電層、11はドットスペーサ、1と8はポリエチレンテレフタレートフィルム、7は透明弾性層、2、2'、6は硬化樹脂層、4は低屈折率層、3は高屈折率層を示す。そして、ガラス基板1、透明導電層10とドットスペーサ11とによって固定電極基板が構成され、ポリエチレンテレフタレートフィルム1と8、透明弾性層7、硬化樹脂層2、2'、6と低屈折率層4と高屈折率層5、透明導電層10とによって可動電極基板が構成される。

こうしたタッチパネルを作製するために、先ず厚さ1.1 mmのガラス基板9の両面にディップコーティング法によりSiO₂膜を設けた後、スパッタリング法により厚さ18nmのITO膜を透明導電層10として設けることによりガラス電極基板を作製した。次に、ITO膜上に高さ7 μm、直径70 μm、ピッチ1.5 mmのドットスペーサ11を設けることにより、ガラス電極基板からなる固定電極基板を作製した。

一方、有機高分子フィルム1用及び透明基材8用として、厚さ75 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人株式会社製 OFW）を用意した。

該ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にγ-アミノプロ

ピルトリエトキシシランの加水分解により生成したオリゴマーからなる成分を1%含有する塗工液を塗布後130℃で5分間乾燥することによりプライマー処理を行なった。続いてプライマー処理した面にポリジメチルシロキサンからなるシリコーン樹脂成分を含有する塗工液Yを用いて厚さ30 μ mの透明弾性層7を設けた。該透明弾性層7のヤング率は 1.4×10^8 Paであった。なお、同様な方法で測定した塗工層無しのポリエチレンテレフタレートフィルムのヤング率は 5.4×10^9 Paであった。該透明弾性層7上に他のポリエチレンテレフタレートフィルムのプライマー処理面を貼り合せ、ポリエチレンテレフタレートフィルム、透明弾性層、ポリエチレンテレフタレートフィルムからなる積層体Rを作製した。

次に、紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて該積層体Rの両面に厚さ3 μ mの硬化樹脂層2, 6を設けることにより、硬化樹脂層2、ポリエチレンテレフタレートフィルム1、透明弾性層7、ポリエチレンテレフタレートフィルム8、硬化樹脂層6からなる積層体Sを作製した。

実施例8で作成した塗工液Mを硬化樹脂層2面上にバーコート法でコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が50nmの高屈折率層を形成した。

前記高屈折率層上にアルコキシシラン塗工液Aをバーコート法によりコーティングを行い130℃2分間の焼成後、膜厚が45nmの低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作製した。

さらにこの低屈折率層上に、実施例1と同様にITO層を形成し、可動電極基板となる実施例12の透明導電性積層体を作製した。形成されたITO層の膜厚は約20nm、表面抵抗値は約280 Ω/\square であった。ITO製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は91.0%、ヘー

ズ値は1.7 %であった。

一方、実施例 1 3 の透明導電性積層体を作製するために、紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて該積層体 R の片面に厚さ $3 \mu\text{m}$ の硬化樹脂層 6 を設けた。次に反対面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ $3 \mu\text{m}$ の硬化樹脂層 2 を設けることにより、硬化樹脂層 6、ポリエチレンテレフタレートフィルム 8、透明弾性層 7、ポリエチレンテレフタレートフィルム 1、硬化樹脂層 2' からなる積層体 T を作製した。

実施例 7 で作成した塗工液 L を硬化樹脂層 2' 面上にバーコート法でコーティングを行い 130°C 2 分間の焼成後、膜厚が 50nm の高屈折率層を形成した。

前記高屈折率層上にアルコキシシラン塗工液 A をバーコート法によりコーティングを行い 130°C 2 分間の焼成後、膜厚が 45nm の低屈折率層を形成し高屈折率層と低屈折率層からなる光学干渉層を作製した。

さらにこの低屈折率層上に、実施例 1 と同様に IT0 層を形成し、可動電極基板となる実施例 1 5 の透明導電性積層体を作製した。形成された IT0 層の膜厚は約 20nm 、表面抵抗値は約 $280 \Omega/\square$ であった。IT0 製膜後の透明導電層積層体の全光線透過率は 90.7% 、ヘーズ値は 2.8% であった。

作製した固定電極基板と可動電極基板用いて図 3 の透明タッチパネルを作製した。作製した透明タッチパネルの可動電極側から先端が 0.8 R のポリアセタール製のペンを用いて 250 g 荷重で直線往復 30 万回の筆記耐久性試験を行った。筆記耐久性試験後の透明タッチパネルの電気特性（リニアリティ）の測定及び光学干渉層の外観の観察を実施した。

結果を表 5 に示す。

表 5

実施例	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	250 g 荷重直線往復30万回 筆記耐久性
1 2	90.6	2.5	電気特性、外観変化なし
1 3	90.7	2.8	電気特性、外観変化なし

産業上の利用可能性

本発明によれば、光学干渉層として、金属酸化物及び／又は金属フッ化物からなる1次粒子径が100nm以下の超微粒子を含有するアルコキシシランの硬化物層を用い、かつ該超微粒子とアルコキシシランの重量比率を特定の割合とすることにより、低コストであり、優れた透明性を有しそして透明タッチパネルに要求される筆記耐久性などに対して高い信頼性を確保できる透明導電性積層体が提供される。また、本発明によれば、低屈折率層と高屈折率層からなる光学干渉層の内、低屈折率層としてアルコキシシランの硬化物層を用い、高屈折率層としてアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを主成分とする硬化物層を用い、かつ高屈折率層中に金属酸化物からなる1次粒子径が100nm以下の超微粒子を特定の割合で含有することにより、低コストであり、優れた透明性を有しそして透明タッチパネルに要求される筆記耐久性などに対して高い信頼性を確保できる透明導電性積層体が提供される。さらに、本発明によれば、電気特性及び外観変化もなく筆記耐久性に優れ、引っ付き現象も見られず、良好な液晶表示画面を提供するタッチパネル用に好適な透明導電積層体が提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 有機高分子フィルムに透明導電層が積層された透明導電性積層体において、

有機高分子フィルムの少なくとも片面に光学干渉層、透明導電層が順次に積層され、

光学干渉層は高屈折率層と低屈折率層からなりかつ該低屈折率層が透明導電層と接し、

高屈折率層及び低屈折率層は架橋重合体からなり、かつ高屈折率層及び低屈折率層の少なくとも一方は、1次粒子径が100nm以下である金属酸化物及び／又は金属フッ化物の超微粒子を含むことを特徴とする透明導電性積層体。

2. 前記金属酸化物及び／又は金属フッ化物として、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 MgF_2 、 Sb_2O_5 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{SnO}_2$ 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 及び ZrO_2 からなる群から選ばれる少なくとも一種を使用した請求項1記載の透明導電性積層体。

3. 高屈折率層及び低屈折率層の少なくとも一方の架橋重合体は金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合して形成されたものである請求項1又は2記載の透明導電性積層体。

4. 前記超微粒子と前記金属アルコキシドとの重量比率が5:95~80:20である請求項3記載の透明導電性積層体。

5. 前記高屈折率層が前記超微粒子とアルコキシシランの重量比率が5:95~80:20からなる混合物を加水分解ならびに縮合重合して形成したものである請求項4記載の透明導電性積層体。

6. 前記高屈折率層は前記超微粒子と金属アルコキシドの重量比率が1:99~60:40からなる混合物を加水分解ならびに縮合

重合して形成されたものであり、前記金属アルコキシドはアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを主成分とするものである請求項 3 記載の透明導電性積層体。

7. 前記高屈折率層が、前記超微粒子と前記熱硬化性樹脂又は放射線硬化性樹脂との重合比率が 5 : 95 ~ 80 : 20 である混合物からなる請求項 1 に記載の透明導電性積層体。

8. 高屈折率層及び低屈折率層の少なくとも一方の前記架橋重合体が熱硬化性樹脂又は放射線硬化性樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の透明導電性積層体。

9. 高屈折率層と低屈折率層の屈折率差が 0.2 以上である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の透明導電性積層体。

10. 前記高屈折率層と前記低屈折率層の少なくとも一方に平均 1 次粒子径が該光学干渉層の膜厚の 1.1 倍以上でかつ平均 1 次粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ 以下である第 2 の微粒子を含有し、前記第 2 の微粒子の含有量は該第 2 の微粒子を含有する高屈折率層及び／又は低屈折率層を形成する架橋重合体成分の 0.5 重量% 以下とした請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の透明導電性積層体。

11. 前記有機高分子フィルムと前記光学干渉層との間に硬化樹脂層を有する請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

12. 前記硬化樹脂層は熱硬化型樹脂または放射線硬化型樹脂からなりかつ膜厚が $2 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の透明導電性積層体。

13. 前記硬化樹脂層は第 3 の微粒子を含有する請求項 11 又は 12 項に記載の透明導電性積層体。

14. 前記高屈折率層は前記超微粒子と金属アルコキシドからなる混合物を加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、

前記金属アルコキシドはアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを主成分とするものであり、低屈折率層はアルコキシシランを加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、前記超微粒子は TiO_2 であり、前記第3の微粒子がシリカ粒子である請求項1に記載の透明導電性積層体。

15. 前記有機高分子フィルムの前記光学干渉層と反対側の面に、該有機高分子フィルムよりヤング率が小さい透明弾性層を介して、透明基材が積層されている請求項1～14のいずれか1項に記載の透明導電性積層体。

16. 有機高分子フィルムに透明導電層が積層された透明導電性積層体において、

有機高分子フィルムの少なくとも片面に光学干渉層、透明導電層が順次に積層され、

光学干渉層は高屈折率層と低屈折率層からなりかつ該低屈折率層が透明導電層と接し、

前記光学干渉層は架橋重合体から構成され、前記高屈折率層と前記低屈折率層の少なくとも一方に平均1次粒子径が該光学干渉層の膜厚の1.1倍以上でかつ平均1次粒子径が $1.2\mu m$ 以下の微粒子Bを含有し、前記微粒子Bの含有量は該微粒子Bを含有する高屈折率層及び／又は低屈折率層を形成する架橋重合体成分の0.5重量%以下としたことを特徴とする透明導電性積層体。

17. 架橋重合体は金属アルコキシドを加水分解ならびに縮合重合して形成されたもの又は熱硬化型樹脂若しくは放射線硬化型樹脂である請求項16に記載の透明導電性積層体。

18. 高屈折率層及び低屈折率層の少なくとも一方が、平均1次粒子径が $100nm$ 以下の超微粒子Aを（超微粒子A）：（架橋重合体）の重量比率0：100～80：20で含む請求項16又は1

7 記載の透明導電性積層体。

19. 前記高屈折率層が、前記超微粒子 A と前記熱硬化性樹脂又は放射線硬化性樹脂との重合比率が 5 : 95 ~ 30 : 20 である混合物からなる請求項 18 に記載の透明導電性積層体。

20. 前記有機高分子フィルムと前記光学干渉層との間に硬化樹脂層を有する請求項 16 ~ 19 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

21. 前記硬化樹脂層は熱硬化型樹脂または放射線硬化型樹脂からなりかつ膜厚が 2 ~ 5 μm である請求項 20 に記載の透明導電性積層体。

22. 前記硬化樹脂層は該硬化樹脂層の厚さより大きい微粒子を含有しない請求項 20 又は 21 に記載の透明導電性積層体。

23. 前記高屈折率層は前記微粒子 B と金属アルコキシドからなる混合物を加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、前記金属アルコキシドはアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを主成分とするものであり、低屈折率層はアルコキシシランを加水分解ならびに縮合重合して形成されたものであり、前記微粒子 B はシリカである請求項 16 に記載の透明導電性積層体。

24. 前記有機高分子フィルムの前記光学干渉層と反対側の面に、該有機高分子フィルムよりヤング率が小さい透明弾性層を介して、透明基材が積層されている請求項 16 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の透明導電性積層体。

25. 少なくとも片面に透明導電層が設けられた 2 枚の透明電極基板が互いの透明導電層同士が向かい合うように配置されて構成されたタッチパネルにおいて、少なくとも一方の透明電極基板として請求項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の透明導電性積層体を用いたことを特徴とする透明タッチパネル。

２６．可動電極基板及び固定電極基板の両方に前記透明導電性積層体を用いたことを特徴とする請求項２５に記載の透明タッチパネル。

Fig.1A

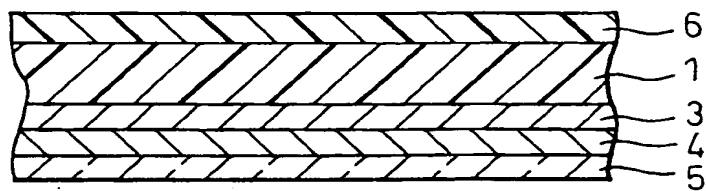


Fig.1B

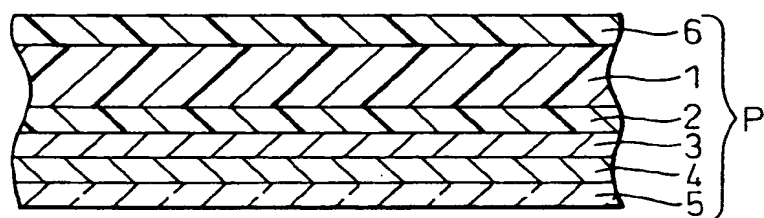


Fig.2

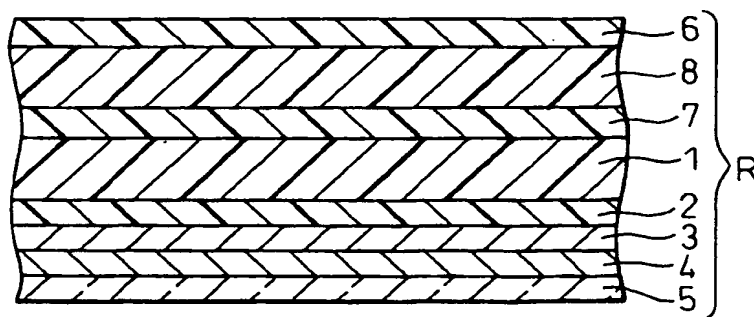


Fig.3

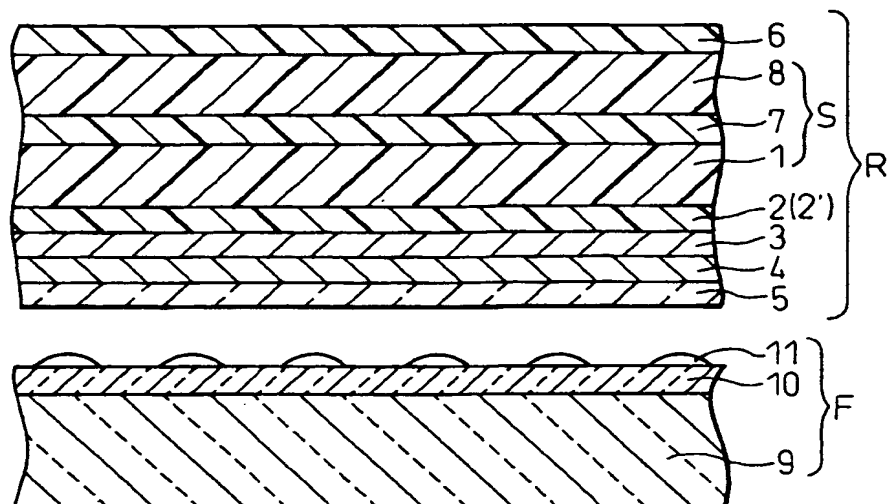


Fig.4

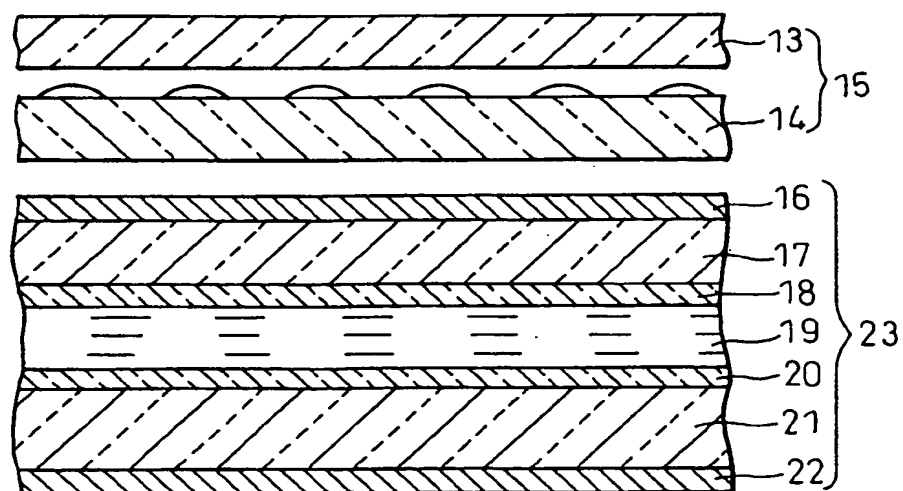


Fig. 5

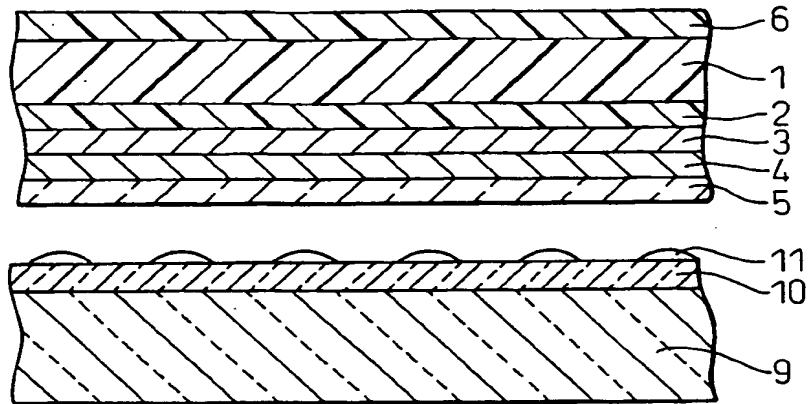
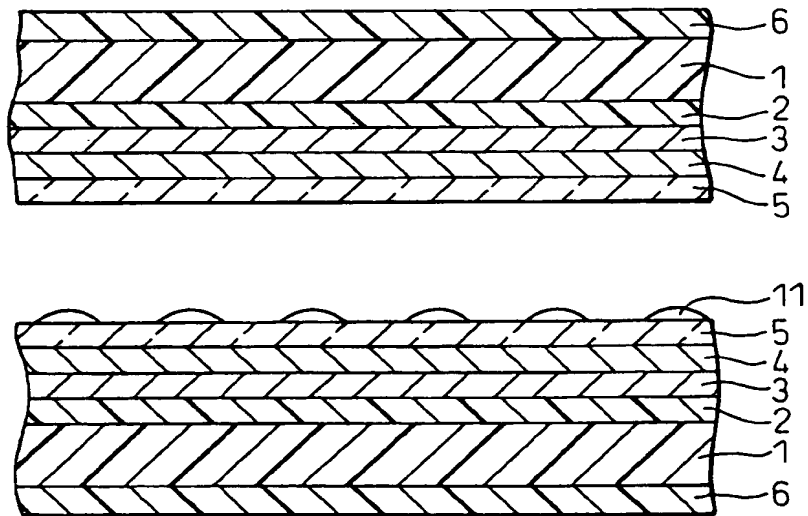


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B9/00, H01B5/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, H01B5/00-5/16, C09D1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/63924 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Nidek Co., Ltd.), 26 October, 2000 (26.10.00), All references (Family: none)	1-26
Y	JP 8-216327 A (Teijin Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), All references (Family: none)	1-26
Y	JP 6-222352 A (Nitto Denko Corp.), 12 August, 1994 (12.08.94), All references (Family: none)	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2002 (29.11.02)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2002 (17.12.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08949

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-218864 A (Nitto Denko Corp.), 09 August, 1994 (09.08.94), All references (Family: none)	1-26
Y	JP 2001-164119 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), All references (Family: none)	1-26
Y	JP 2001-49131 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), All references (Family: none)	1-26
E, X	JP 2002-326301 A (Nitto Denko Corp.), 12 November, 2002 (12.11.02), All references (Family: none)	1-9, 11-15, 25, 26

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/08949

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl⁷ B32B 9/00, H01B 5/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B32B 1/00-35/00, H01B 5/00-5/16,
 C09D 1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 00/63924 A1 (松下電器産業株式会社, 株式会社 ニデック), 2000.10.26, 全文献 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 8-216327 A (帝人株式会社), 1996.08.27, 全文献 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 6-222352 A (日東電工株式会社), 1994.08.12, 全文献 (ファミリーなし)	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.11.02

国際調査報告の発送日

17.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

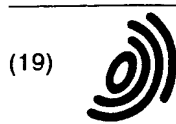
中 田 とし子

4S

8017

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 6-218864 A (日東電工株式会社) , 1994. 08. 09, 全文献 (ファミリーなし)	1-26
Y	J P 2001-164119 A (凸版印刷株式会社) , 2001. 06. 19, 全文献 (ファミリーなし)	1-26
Y	J P 2001-49131 A (凸版印刷株式会社) , 2001. 02. 20, 全文献 (ファミリーなし)	1-26
EX	J P 2002-326301 A (日東電工株式会社) , 2002. 11. 12, 全文献 (ファミリーなし)	1-9, 11-15, 25, 26



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 426 174 A1**

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

09.06.2004 Bulletin 2004/24

(51) Int Cl.⁷: **B32B 9/00, H01B 5/14**

(21) Application number: **02762988.0**

(86) International application number:
PCT/JP2002/008949

(22) Date of filing: **03.09.2002**

(87) International publication number:
WO 2003/020509 (13.03.2003 Gazette 2003/11)

(84) Designated Contracting States:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

(30) Priority: **03.09.2001 JP 2001265779**

28.09.2001 JP 2001301303

19.12.2001 JP 2001385734

(71) Applicant: **TEIJIN LIMITED**

Osaka-shi Osaka 541-0054 (JP)

(72) Inventors:

- **ITO, Haruhiko, Teijin Ltd Tokyo Research Ctr.
Hino-shi, Tokyo 191-0065 (JP)**

- **MIKOSHIBA, Hitoshi,
Teijin Ltd Tokyo Research Ctr.
Hino-shi, Tokyo 191-0065 (JP)**
- **TAMURA, Yuji,
Teijin Limited Tokyo Research Ctr.
Hino-shi, Tokyo 191-0065 (JP)**

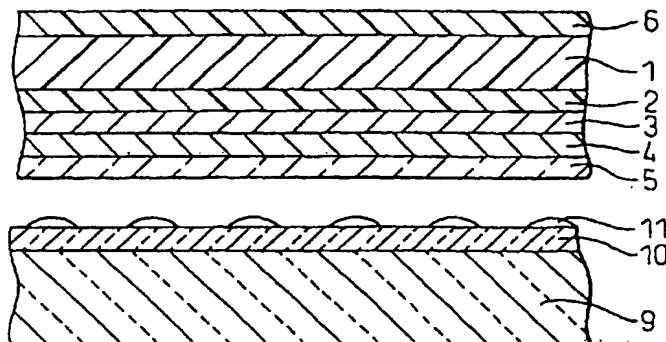
(74) Representative: **HOFFMANN EITLE
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München (DE)**

(54) **TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE**

(57) A transparent electroconductive laminate comprising an organic polymer film having stacked on at least one surface thereof an optical interference layer and a transparent electroconductive layer in this order, the optical interference layer comprising a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, with the low refractive-index layer being in contact with the transparent electroconductive layer, and the optical interference layer being composed of a crosslinked polymer, wherein the optical interference layer contains ultrafine

particles A comprising a metal oxide and/or a metal fluoride and having a primary diameter of 100 nm or less, and/or at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer contains fine particles B having an average primary diameter as large as 1.1 times or more the thickness of the optical interference layer and an average primary diameter of 1.2 μm or less in an amount of 0.5 wt% or less of the crosslinked polymer component. This transparent electroconductive laminate is used as a transparent electrode substrate of a transparent touch panel.

Fig. 5



Description

TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention relates to a transparent electroconductive laminate and a transparent touch panel using the same. More specifically, the present invention relates to a transparent electroconductive laminate comprising an organic polymer film having on one surface thereof an optical interference layer, which is suitable for a touch panel having high reliability in the writing durability, and also relates to a transparent touch panel using the same.

BACKGROUND ART

[0002] Recently, mobile information terminals equipped with an information display and a transparent touch panel for inputting information are overspread. A resistive type transparent touch panel predominantly used as the transparent touch panel is constituted such that two transparent electrode substrates, each having formed thereon a transparent electroconductive layer, are disposed with a spacing of about 10 to 100 μm and these two electrodes come into contact only at a portion where an external force is applied and act as a switch to enable, for example, selection of a menu on the display or input of graphics and letters.

[0003] The light transmittance of conventional transparent touch panels is not sufficiently high and, therefore, the display disposed under the transparent touch panel is hard to see, in many cases. To solve this problem, attempts have been made to the usability of the display by forming an optical interference layer between the organic polymer film and the transparent electroconductive layer and thereby improving the transmittance of the transparent electrode substrate. Examples of the method for forming an optical interference layer include a method of forming a low refractive-index layer and a high refractive-index layer by a vacuum deposition process such as vacuum evaporation and sputtering, and a method of forming layers through hydrolysis and condensation polymerization of alkoxysilane, titanium alkoxide or zirconium alkoxide and combining the layers to form an optical interference layer. A transparent electrode substrate having good transmittance may be formed by the former method using a vacuum deposition process. However, this method has a problem in that writing durability required of the transparent touch panel can hardly be ensured. Furthermore, the vacuum deposition process incurs an increased production cost and therefore, this method is not suitable for mass production. The latter method is advantageous in view of cost because a vacuum deposition process is not used and the processing is performed by coating. However, in the case of a transparent electrode substrate using a conventional optical interference layer formed by a coating process and not containing fine particles at all, the layer formed through hydrolysis and condensation polymerization of titanium alkoxide or zirconium alkoxide in the optical interference layer is readily broken in a writing durability test and the reliability as a transparent electroconductive laminate or a transparent touch panel cannot be ensured. Even by using these two processes in combination, the writing durability required of the transparent touch panel can be hardly ensured.

[0004] A first object of the present invention is to provide a transparent electroconductive laminate, and a transparent touch panel, where an optical interference layer can be formed advantageously in view of cost, excellent transparency is provided and high reliability can be ensured in the writing durability and the like required of the transparent touch panel.

[0005] If the haze of the transparent touch panel increases, the display quality of the display screen decreases. The quality of the display screen may be improved by flattening the transparent electroconductive layer surface and thereby decreasing the haze, however, it is known that when the transparent electroconductive layer surface of a movable electrode substrate (a transparent electrode substrate in the input side) and the transparent electroconductive layer surface of a fixed electrode substrate (a transparent electrode substrate opposing the movable electrode substrate) both are extremely flat, the transparent touch panel produced by combining these movable electrode substrate and fixed electrode substrate causes a malfunction. More specifically, when a certain point A on the transparent touch panel is pressed with a pen until two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate come into contact and then the pen is moved to another point B, there is sometimes seen a phenomenon that two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate are still in the state of contacting with each other at the point A, or a phenomenon that separation of two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, which are contacted with each other at the point A, takes much time. Such malfunctions of the transparent touch panel are caused by a sticking phenomenon of the transparent electroconductive layer surface of the movable electrode substrate and the transparent electroconductive layer surface of the fixed electrode substrate with each other.

[0006] For avoiding malfunctions of the transparent touch panel due to such a sticking phenomenon between two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, a method of adding fine particles into a cured resin layer and thereby roughening the transparent electroconductive layer surface is known (see, for example, Unexamined Japanese Patent Publication (Kokai) No. 8-216327). In this case,

the average primary diameter of the fine particle added in the cured resin layer must be larger than the film thickness of the cured resin layer and therefore, the average primary diameter is usually 2 μm or more. In the case where a transparent touch panel using a transparent electroconductive laminate having a transparent electroconductive layer with the surface thereof being roughened by adding, into a cured resin layer, fine particles having an average primary diameter larger than the film thickness of the cured resin layer is disposed on a high resolution color liquid crystal display, the display screen glares on viewing the liquid crystal display through the transparent touch panel and the display grade decreases. This occurs because the RGB three primary color lights transmitted through the liquid crystal panel are scattered on transmitting through the cured resin layer due to the large average primary diameter of the fine particles in the cured resin layer. By reducing the average primary diameter of the fine particles added in the cured resin layer to be smaller than the film thickness of the cured resin layer, glaring may not occur but the fine particle added is buried in the cured resin layer to give a substantially flat cured resin layer and the transparent touch panel malfunctions due to a sticking phenomenon between two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate. As such, the method of adding fine particles in a cured resin layer constituting the transparent electroconductive laminate and thereby roughening the transparent electroconductive layer surface has a problem that, when observed through the transparent touch panel, the display of the high resolution color liquid crystal display is deteriorated.

[0007] A second object of the present invention is to provide a transparent electroconductive laminate ensuring excellent display grade of a liquid crystal display on observing the liquid crystal display through a transparent touch panel in the state that the transparent touch panel is disposed on a high resolution color liquid crystal display.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

[0008]

(1) A transparent electroconductive laminate comprising an organic polymer film having stacked thereon a transparent electroconductive layer, wherein:

an optical interference layer and a transparent electroconductive layer are sequentially stacked on at least one surface of the organic polymer film,
the optical interference layer comprises a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, with the low refractive-index layer being in contact with the transparent electroconductive layer, and
the high refractive-index layer and the low refractive-index layer are each composed of a crosslinked polymer, at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer containing a metal oxide and/or metal fluoride ultrafine particle having a primary particle size of 100 nm or less.

(2) The transparent electroconductive laminate as described in (1) above, wherein the metal oxide and/or metal fluoride is at least one member selected from the group consisting of Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, HfO_2 , La_2O_3 , MgF_2 , Sb_2O_5 , $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO and ZrO_2 .

(3) The transparent electroconductive laminate as described in (1) and (2) above, wherein the crosslinked polymer of at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide.

(4) The transparent electroconductive laminate as described in (3) above, wherein the weight ratio of the ultrafine particle to the metal alkoxide is from 5:95 to 80:20.

(5) The transparent electroconductive laminate as described in (4) above, wherein the high refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising the ultrafine particle and alkoxysilane at a weight ratio of 5:95 to 80:20.

(6) The transparent electroconductive laminate as described in (3) above, wherein the high refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising the ultrafine particle and a metal alkoxide at a weight ratio of 1:99 to 60:40 and the metal alkoxide is mainly comprised of a metal alkoxide other than alkoxysilane.

(7) The transparent electroconductive laminate as described in (1) above, wherein the high refractive-index layer is composed of a mixture comprising the ultrafine particle and the heat-curable resin or radiation-curable resin at a polymerization ratio of 5:95 to 80:20.

(8) The transparent electroconductive laminate as described in (1) and (2) above, wherein the crosslinked polymer of at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer is a heat-curable resin or a radiation-curable resin.

(9) The transparent electroconductive laminate as described in (1) to (8) above, wherein the difference in the refractive index between the high refractive-index layer and the low refractive-index layer is 0.2 or more.

(10) The transparent electroconductive laminate as described in (1) to (9) above, wherein at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer contains a second fine particle having an average primary particle size as large as 1.1 times or more the film thickness of the optical interference layer and an average primary particle size of 1.2 μm or less, and the content of the second fine particle is 0.5 wt% or less of the crosslinked polymer component constituting the high refractive-index layer and/or low refractive-index layer containing the second fine particle.

(11) The transparent electroconductive laminate as described in (1) to (10) above, which comprises a cured resin layer between the organic polymer film and the optical interference layer.

(12) The transparent electroconductive laminate as described in (1) to (11) above, wherein the cured resin layer is composed of a heat-curable or radiation-curable resin and has a film thickness of 2 to 5 μm .

(13) The transparent electroconductive laminate as described in (11) and (12) above, wherein the cured resin layer contains a third fine particle.

(14) The transparent electroconductive laminate as described in (1) above, wherein the high refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising the ultrafine particle and a metal alkoxide, the metal alkoxide is mainly comprised of a metal alkoxide other than alkoxysilane, the low refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of alkoxysilane, the ultrafine particle is TiO_2 , and the third fine particle is a silica particle.

(15) The transparent electroconductive laminate as described in (1) to (14) above, wherein a transparent substrate is stacked on the surface of the organic polymer film opposite the optical interference layer, through a transparent elastic layer having a Young's modulus smaller than that of the organic polymer film.

(16) A transparent electroconductive laminate comprising an organic polymer film having stacked thereon a transparent electroconductive layer, wherein

an optical interference layer and a transparent electroconductive layer are sequentially stacked on at least one surface of the organic polymer film,

the optical interference layer comprises a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, with the low refractive-index layer being in contact with the transparent electroconductive layer,

the optical interference layer is composed of a crosslinked polymer,

at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer contains a fine particle B having an average primary particle size as large as 1.1 times or more the film thickness of the optical interference layer and an average primary particle size of 1.2 μm or less, and

the content of the fine particle B is 0.5 wt% or less of the crosslinked polymer constituting the high refractive-index layer and/or low refractive-index layer containing the fine particle B.

(17) The transparent electroconductive laminate as described in (16) above, wherein the crosslinked polymer is a polymer formed by hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide or is a heat-curable or radiation-curable resin.

(18) The transparent electroconductive laminate as described in (16) and (17) above, wherein at least one of the high refractive index and the low refractive-index layer contains an ultrafine particle A having an average primary particle size of 100 μm or less at a weight ratio (ultrafine particle A) : (crosslinked polymer) of 0:100 to 80:20.

(19) The transparent electroconductive laminate as described in (18) above, wherein the high refractive-index layer is composed of a mixture comprising the ultrafine particle A and the heat-curable or radiation-curable resin at a polymerization ratio of 5:95 to 80:20.

(20) The transparent electroconductive laminate as described in (16) to (19) above, which comprises a cured resin layer between the organic polymer film and the optical interference layer.

(21) The transparent electroconductive laminate as described in (20) above, wherein the cured resin layer is composed of a heat-curable or radiation-curable resin and has a film thickness of 2 to 5 μm .

(22) The transparent electroconductive laminate as described in (20) and (21) above, wherein the cured resin layer does not contain a fine particle larger than the thickness of the cured resin layer.

(23) The transparent electroconductive laminate as described in (16) above, wherein the high refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising the fine particle B and a metal alkoxide, the metal alkoxide is mainly comprised of a metal alkoxide other than alkoxysilane, the low refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of alkoxysilane, and the fine particle B is silica.

(24) The transparent electroconductive laminate as described in (16) to (23) above, wherein a transparent substrate is stacked on the surface of the organic film layer opposite the optical interference layer, through a transparent elastic layer having a Young's modulus smaller than that of the organic polymer film.

(25) A transparent touch panel comprising two transparent electrode substrates each having on at least one surface thereof a transparent electroconductive layer, the two transparent electrode substrates being disposed such that the transparent electroconductive layers face each other, wherein at least one transparent electrode substrate is

the transparent electroconductive laminate described in (1) to (24) above.

(26) The transparent touch panel as described in (25) above, wherein a movable electrode substrate and a fixed electrode substrate are both a transparent electroconductive laminate.

5 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0009]

10 Figs. 1A and 1B each is a view showing a constitution example of the transparent electroconductive laminate of the present invention.

Fig. 2 is a view showing another constitution example of the transparent electroconductive laminate of the present invention.

Fig. 3 is a schematic view of a touch panel.

Fig. 4 is a view showing a constitution example where a touch panel is fixed on a liquid crystal display device.

15 Figs. 5 and 6 each is a view schematically showing the touch panel of Example.

MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

20 [0010] The transparent electroconductive laminate of the present invention is obtained by stacking an optical interference layer and a transparent electroconductive layer in this order on at least one surface of an organic polymer film.

[0011] Figs. 1A and 1B each shows a constitution example of the transparent electroconductive laminate of the present invention. In Figs. 1A and 1B, a cured resin layer 2 (only in Fig. 1B), a high refractive-index layer 3, a low refractive-index layer 4 (these high and low refractive-index layers work out to an optical interference layer) and a transparent electroconductive layer 5 are formed in this order on one surface of an organic polymer film 1, and a cured resin layer 6 is formed on another surface of the organic polymer film 1.

[0012] In the transparent electroconductive laminate of the present invention, the cured resin layer 2 is not essential (Fig. 1A) but is preferably formed (Fig. 1B).

25 [0013] The transparent electroconductive laminate of the present invention is characterized by adding a specific fine particle having a specific diameter preferably in a specific amount to the optical interference layer for the purpose of adjusting the refractive index or roughening the surface.

(1) Optical Interference Layer

35 [0014] The optical interference layer of the present invention comprises a high refractive-index layer and a low refractive-index layer and the low refractive layer is in contact with the transparent electroconductive layer. The high refractive-index layer and the low refractive-index layer each is composed of a crosslinked polymer and at least one of these layers contains a fine particle as described above.

[0015] As the crosslinked polymer for use in the present invention, a crosslinked polymer obtained by the hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide, or a crosslinked polymer of a thermosetting resin or a radiation-curable resin can be used.

(1a) Crosslinked Polymer Obtained by Hydrolysis and Condensation Polymerization of Metal Alkoxide

45 [0016] Among the crosslinked polymers obtained by the hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide, crosslinked polymers obtained by the hydrolysis and condensation polymerization of titanium alkoxide, zirconium alkoxide or alkoxy silane are preferred because these polymers ensure excellent properties in, for example, mechanical strength, stability, and adhesion to a transparent electroconductive layer, a substrate or the like.

[0017] Examples of the titanium alkoxide include titanium tetraisopropoxide, tetra-n-propyl orthotitanate, titanium tetra-n-butoxide and tetrakis(2-ethylhexyloxy) titanate. Examples of the zirconium alkoxide include zirconium tetraisopropoxide and zirconium tetra-n-butoxide.

50 [0018] Examples of the alkoxy silane include tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, γ -glycidoxypolytrimethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, N- β (aminoethyl) γ -aminopropyltrimethoxysilane, N- β (aminoethyl) γ -aminopropylmethyl-dimethoxysilane and γ -aminopropyltriethoxysilane. In many cases, these silicon alkoxides are preferably used by mixing two or more thereof as needed in view of mechanical strength or adhesion of the layer, solvent resistance and the like. Particularly, a silicon alkoxide having an amino group within the molecule is preferably contained at a weight ratio of 0.5 to 60%, more preferably from 0.5 to 40%, in the entire silicon alkoxide composition.

[0019] The metal alkoxide may be used as a monomer or after previously forming it into an appropriate oligomer by

the hydrolysis and condensation polymerization but, usually, a coating solution resulting from dissolution and dilution in an appropriate organic solvent is coated on a lower layer. In the coating film formed on the lower layer, hydrolysis proceeds due to moisture in the air and subsequently dehydration condensation polymerization proceeds. An appropriate heating treatment is generally necessary for accelerating the condensation polymerization and in a process of the coating method, a heat treatment at a temperature of 100°C or more is preferably applied for a few minutes or more. Depending on the case, active rays such as ultraviolet light may be irradiated on the coating film simultaneously with the above-described heat treatment so as to increase the crosslinking degree.

[0020] The diluting solvent is suitably an alcohol-base or hydrocarbon-base solvent such as ethanol, 2-propanol, butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-methoxy-2-propanol, hexane, cyclohexane and ligroin. Other than these, a polar solvent such as xylene, toluene, cyclohexanone, methyl isobutyl ketone and isobutyl acetate can be also used. These solvents can be used individually or as a mixed solvent of two or more thereof.

(1b) Radiation-Curable Resin and Thermosetting Resin

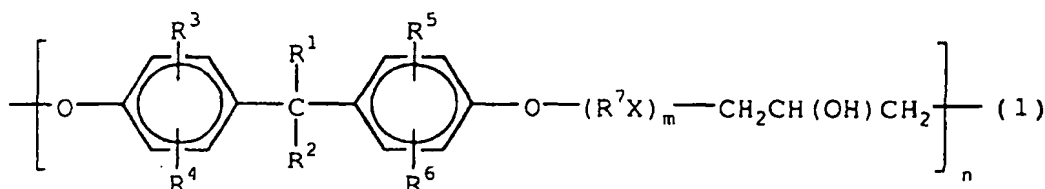
[0021] Examples of the crosslinked polymer for use in the present invention include a polyfunctional polyacrylate-base radiation-curable resin starting from polyol acrylate, polyester acrylate, urethane acrylate, epoxy acrylate or the like, and a thermosetting resin such as melamine-base thermosetting resin starting from etherified methylolmelamine or the like, phenoxy-base thermosetting resin and epoxy-base thermosetting resin. Among these, a polyfunctional polyacrylate-base radiation-curable resin is preferred.

[0022] The radiation-curable resin means a resin where polymerization proceeds by the irradiation of a radiation such as ultraviolet light or an electron beam. Examples thereof include an acryl-base resin containing, in the resin composition, a polyfunctional acrylate component having two or more acryloyl groups within the unit structure.

[0023] Specific examples of the starting material of giving this acryl-base resin, which is preferably used, include various acrylate monomers such as trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropane ethylene oxide-modified triacrylate, trimethylolpropane propylene oxide-modified triacrylate, isocyanuric acid ethylene oxide-modified triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate and dimethyloltricyclodecane diacrylate, and polyfunctional acrylate oligomers of polyester-modified acrylate, urethane-modified acrylate or epoxy-modified acrylate. These resins may be used as a single composition or a mixed composition of several kinds. Depending on the case, it is also preferred to add an appropriate amount of a hydrolysis condensate of various silicon alkoxides to the composition.

[0024] In the case of performing the polymerization of the resin layer by the irradiation with ultraviolet light, a known photoinitiator is added in an appropriate amount. Examples of the photoreaction initiator include acetophenone-base compounds such as diethoxyacetophenone, 2-methyl-1-(4-(methylthio)phenyl)-2-morpholinopropane, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one and 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone; benzoin-base compounds such as benzoin and benzylidimethyl ketal; benzophenone-base compounds such as benzophenone and benzoylbenzoic acid; and thioxanthone-base compounds such as thioxanthone and 2,4-dichlorothioxanthone.

[0025] Examples of the phenoxy-base thermosetting resin include a resin obtained by thermally crosslinking a phenoxy resin, a phenoxy ether resin or a phenoxy ester resin represented by the following formula (1), with a polyfunctional isocyanate compound.



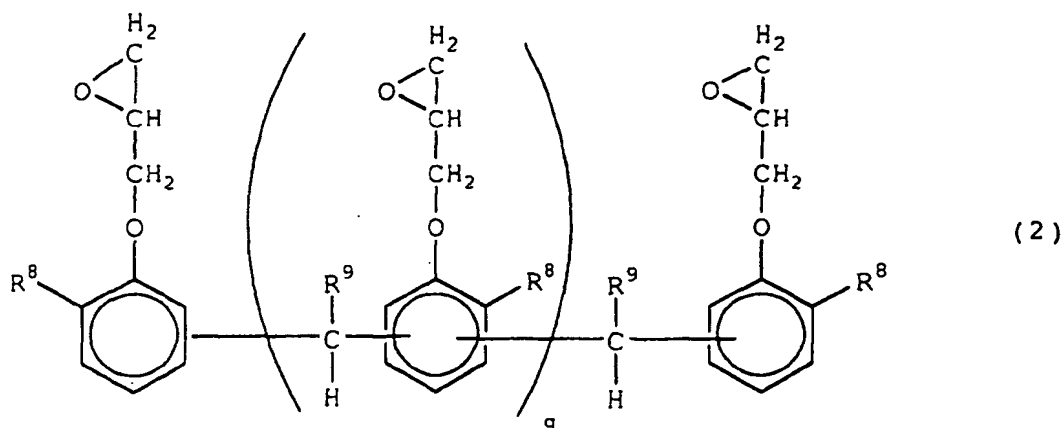
wherein R¹ to R⁶ may be the same or different and each represents hydrogen or an alkyl group having from 1 to 3 carbons, R⁷ represents an alkylene group having from 2 to 5 carbons, X represents an ether group or an ester group, m represents an integer of 0 to 3, and n represents an integer of 20 to 300. Among these resins, those where R¹ and R² are a methyl group, R³ to R⁶ are hydrogen and R⁷ is a pentylene group are preferred in view of productivity because the synthesis is easy.

[0026] The polyfunctional isocyanate compound is sufficient if it is a compound having two or more isocyanate groups within one molecule, and examples thereof include polyisocyanates such as 2,6-tolylene diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, tolylene diisocyanate-trimethylol propane adduct, tert-cyclohexane-1,4-diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, 1,3,6-hexamethylene triisocyanate, isophorone

diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, tolidine diisocyanate, xylene diisocyanate, hydrogenated xylene diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, hydrogenated diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, lysine diisocyanate, lysine ester triisocyanate, triphenylmethane triisocyanate, tris(isocyanatophenyl)thiophosphate, m-tetramethylxylene diisocyanate, p-tetramethylxylene diisocyanate, 1,6,11-undecane triisocyanate, 1,8-diisocyanate-4-isocyanate methyloctane, bicycloheptane triisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate and 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, and a mixture or a polyhydric alcohol adduct thereof. Among these, 2,6-tolylene diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, tolylene diisocyanate-trimethylol propane adduct and hexamethylene diisocyanate are preferred in view of general-purpose use and reactivity.

[0027] In addition, a known tertiary amine such as triethylene diamine, or an organic tin compound such as dibutyltin dilaurate, may be added as a reaction accelerator to improve the crosslinking rate.

[0028] As the epoxy-base thermosetting resin, various types can be used but among those, a resin obtained by thermally crosslinking a novolak epoxy resin represented by the following formula (2), is preferred.



wherein R^8 represents hydrogen or a methyl group, R^9 represents hydrogen or a glycidyl phenyl ether group, and q represents an integer of 1 to 50. In practice, the value of q generally has a distribution and is difficult to specify but as the average number, the value is preferably larger and q is preferably 3 or more, more preferably 5 or more.

[0029] For crosslinking the epoxy resin, a known curing agent is used. Examples of the curing agent include amine-base polyaminoamide types, acids, acid anhydrides, imidazoles, mercaptanes and phenolic resins. Among these, acid anhydrides and alicyclic amines are preferred, and acid anhydrides are more preferred. Examples of the acid anhydride include alicyclic acid anhydrides such as methylhexahydrophthalic anhydride and methyltetrahydrophthalic anhydride, aromatic acid anhydrides such as phthalic anhydride, and aliphatic acid anhydrides such as dodecenylphthalic anhydride. Among these, methylhexahydrophthalic anhydride is preferred. Examples of the alicyclic amine include bis (4-amino-3-methyldicyclohexyl)methane, diaminocyclohexylmethane and isophoronediamine. Among these, bis (4-amino-3-methyldicyclohexyl)methane is preferred.

[0030] In the case of using an acid anhydride as the curing agent, a reaction accelerator for accelerating the curing reaction between the epoxy resin and the acid anhydride may be added. Examples of the reaction accelerator include curing catalysts such as known secondary or tertiary amines (e.g., benzylmethylamine, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl) phenol, pyridine, 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undecene-1) and imidazoles.

[0031] In practical coating of the crosslinked polymer, the above-described compound and various additives (e.g., curing agent, catalyst) are dissolved in an organic solvent of various types and after adjusting the concentration or viscosity, the obtained coating solution is coated on a lower layer. Thereafter, the layer is cured by irradiating a radiation or applying a heat treatment. Examples of the coating method include various coating methods such as microgravure coating method, Mayer bar coating method, direct gravure coating method, reverse roll coating method, curtain coating method, spray coating method, comma coating method, die coating method, knife coating method and spin coating method.

(1c) Ultrafine Particle A (for adjusting refractive index)

[0032] In general, the layer formed by the hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide, and the crosslinked polymer of a thermosetting resin or a radiation-curable resin are known to exhibit good adhesion to various

coating layers. However, if the optical interference layer is formed by stacking only the crosslinked polymer layers, the optical interference layer does not function due to the small difference in the refractive index and a transparent electroconductive laminate having high transmittance cannot be formed, though the adhesion to each layer of the cured resin layer and the transparent electroconductive layer is preferably improved and thereby the writing durability may be improved.

[0033] To solve this problem, in the present invention, a specific transparent fine particle having a specific diameter (hereinafter sometimes referred to as a fine particle A) is incorporated into the crosslinked polymer layer preferably in a specific amount so as to generate a difference in the refractive index between respective layers constituting the optical interference layer. By incorporating a specific transparent fine particle into the optical interference layer composed of a crosslinked polymer, the adhesion between respective layers and the writing durability can be improved while imparting a desired refractive index to the optical interference layer. If the fine particle is merely added, there may arise a problem that the formed layer becomes white. In the present invention, a metal oxide and/or metal fluoride fine particle is used for generating a difference in the refractive index between respective layers constituting the optical interference layer while ensuring good adhesion of the optical interference layer, and the diameter of the fine particle and preferably further the blending ratio are controlled, whereby a good optical interference layer can be formed without causing whitening of the film. By this formation of the optical interference layer, the present invention has been accomplished.

[0034] The refractive index of the optical interference layer can be adjusted as such by adding an ultrafine particle without causing whitening of the film and, as a result, excellent adhesion to the adjacent layer and a large difference in the refractive index can be realized in the combination of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer and thereby, a transparent electroconductive laminate having excellent writing durability and a high transmittance can be formed.

[0035] A first aspect of the present invention has been accomplished based on this finding.

[0036] In the optical interference layer according to the first aspect of the present invention, the refractive index of each layer constituting the optical interference layer is adjusted by adding a specific ultrafine particle to at least one of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, especially to a high refractive-index layer, each composed of the above-described crosslinked polymer.

[0037] The ultrafine particles for use in the present invention must have a primary diameter of 100 nm or less. By controlling the primary diameter of the ultrafine particles to 100 nm or less, a good optical interference layer can be formed without causing whitening of the film. The primary diameter is preferably 80 nm or less, more preferably 60 nm or less. The lower limit is 5 nm, though this is not particularly limited.

[0038] This ultrafine particle mainly comprises a metal oxide and/or a metal fluoride. Examples of the metal oxide and metal fluoride include Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$, HfO_2 , La_2O_3 , MgF_2 , Sb_2O_5 , $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$, SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO and ZrO_2 .

[0039] Among these, Bi_2O_3 , CeO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$, HfO_2 , La_2O_3 , Sb_2O_5 , $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$, SnO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO and ZrO_2 are preferred as the ultrafine particles contained in the high refractive-index layer, and Al_2O_3 , MgF_2 and SiO_2 are preferred as the ultrafine particles contained in the low refractive-index layer.

[0040] These ultrafine particles may be used individually or in combination of two or more thereof.

[0041] The weight ratio of the ultrafine particles and the crosslinked polymer is preferably from 1:99 to 80:20, more preferably from 5:95 to 80:20. If the weight ratio of the ultrafine particles and the crosslinked polymer is less than 1:99, the effect of adjusting the refractive index cannot be obtained, whereas if the weight ratio of the ultrafine particles and the crosslinked polymer exceeds 80:20, the strength and adhesive property necessary for the optical interference layer may be insufficient. The weight ratio is still more preferably from 30:70 to 65:35. In practice, the weight ratio of the ultrafine particles and the crosslinked polymer is preferably determined based on the use ratio at the time of preparing the coating solution of the ultrafine particles and the starting material constituting the crosslinked polymer.

[0042] The ultrafine particle may be incorporated into the crosslinked polymer by mixing the ultrafine particle in the starting material of the crosslinked polymer at the initial stage in the above-described process of producing a crosslinked polymer layer, then coating it as described above and performing hydrolysis and condensation polymerization or performing a crosslinking reaction.

(1d) High Refractive-index Layer and Low Refractive-index Layer

[0043] The optical interference layer comprises at least one high refractive-index layer and at least one low refractive-index layer and may comprise two or more combination units of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. In the case where the optical interference layer consists of one high refractive-index layer and one low refractive-index layer, the thickness of the optical interference layer is preferably from 30 to 150 nm, more preferably from 50 to 150 nm.

[0044] The high refractive-index layer constituting the optical interference layer is, as described above, a single film

formed from a layer obtained by the hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide or a crosslinked polymer layer comprising a thermosetting resin or a radiation-curable resin, a film formed from a layer obtained by the hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising a metal oxide ultrafine particle and/or a metal fluoride ultrafine particle and a metal alkoxide, or a film formed by the crosslinking polymerization of a mixture of a metal oxide ultrafine particle and/or a metal fluoride ultrafine particle with a thermosetting resin or a radiation-curable resin. The thickness of the film formed is preferably from 15 to 100 nm, more preferably from 20 to 70 nm. The refractive index of the high refractive-index layer is larger than the refractive index of the low refractive-index layer and the difference in the refractive index is preferably 0.2 or more, more preferably 0.25 or more.

[0045] The low refractive-index layer constituting the optical interference layer is, as described above, a single film formed from a layer obtained by the hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide or a crosslinked polymer layer comprising a thermosetting resin or a radiation-curable resin, a film formed from a layer obtained by the hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising a metal oxide ultrafine particle and/or a metal fluoride ultrafine particle and a metal alkoxide, or a film formed by the crosslinking polymerization of a mixture of a metal oxide ultrafine particle and/or a metal fluoride ultrafine particle with a thermosetting resin or a radiation-curable resin. The thickness of the film formed is preferably 15 to 100 nm, more preferably from 20 to 70 nm. The refractive index of the low refractive-index layer is preferably 1.6 or less.

[0046] When a layer obtained by the hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide or a crosslinked polymer layer comprising a thermosetting resin or a radiation-curable resin is used as the high refractive-index layer and the low refractive-index layer, this is advantageous in view of cost, however, both an excellent optical interference effect (desired transparency and difference in the refractive index) and an excellent writing durability can hardly be attained at the same time. According to the present invention, not only is a crosslinked polymer layer used as the high refractive-index layer and the low refractive-index layer but also the above-described ultrafine particle is added to at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer, preferably to the high refractive-index layer, preferably by controlling the amount added, whereby an optical interference layer having both a good optical interference effect and a good writing durability can be formed without causing whitening of the film.

[0047] In the case where the low refractive-index layer is composed of a crosslinked polymer comprising a radiation-curable resin or a thermosetting resin, it is preferred that the high refractive-index layer contains an ultrafine particles A and fine particles B (described later) in accordance with the present invention and that the low refractive-index layer does not contain fine particles (ultrafine particle A and fine particle B).

(1e) Suitable Combination of High Refractive-index Layer and Low Refractive-index Layer

[0048] In one preferred embodiment of the present invention, the optical interference layer comprises a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, the low refractive-index layer is in contact with the transparent electroconductive layer, the low refractive-index layer comprises a layer obtained by hydrolysis and condensation polymerization of silicon alkoxide, the high refractive-index layer comprises a layer obtained by hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide mainly comprising a metal alkoxide other than alkoxysilane, and the high refractive-index layer contains an ultrafine particle comprising a metal oxide. To obtain the high refractive-index layer a metal alkoxide other than alkoxysilane is used, as the main component of the metal alkoxide, and the high refractive-index layer contains an ultrafine particle, whereby a high refractive index can be maintained and the transparent electroconductive laminate can have good writing durability.

[0049] Examples of the metal alkoxide other than alkoxysilane include titanium alkoxide and zirconium alkoxide. Specific examples of the titanium alkoxide and zirconium alkoxide are described above.

[0050] The content of the metal alkoxide other than alkoxysilane, which is used as the main component of the metal alkoxide, is preferably from 50 to 100%, more preferably from 70 to 100%. In practice, the content is suitably determined based on the use ratio at the time of preparing the coating solution of the metal alkoxide.

[0051] The ultrafine particle for use in the high refractive-index layer is preferably a metal oxide ultrafine particle, for example, a metal oxide ultrafine particle selected from Bi_2O_3 , CeO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$, HfO_2 , La_2O_3 , Sb_2O_5 , $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$, SnO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO and ZrO_2 . The ultrafine particles can be used individually or in combination of two or more thereof.

[0052] By employing such a combination, the difference in the refractive-index can be made large while maintaining excellent adhesion between layers. The difference in the refractive-index is preferably at least 0.1 or more, more preferably 0.2 or more, more preferably 0.25 or more.

[0053] The weight ratio of the metal oxide ultrafine particle to the metal alkoxide is preferably from 1:99 to 60:40, more preferably from 5:95 to 50:50.

[0054] This high refractive-index layer can be formed by the same method as the method described above for forming a mixture of a metal alkoxide and ultrafine particles.

[0055] The low refractive-index layer used in combination with the high refractive-index layer is a layer formed by

hydrolysis and condensation polymerization of alkoxysilane and this layer can also be formed as described above. This low refractive-index layer may also contain ultrafine particles, if desired.

[0056] The high refractive-index layer and the low refractive-index layer each preferably has the above-described film thickness and refractive index.

(1e) Second Fine Particle B (for surface roughening)

[0057] As described above, if the transparent electroconductive layer surface is roughened by adding, into a cured resin layer, a fine particle having an average primary diameter larger than the cured resin layer so as to prevent malfunctions of a transparent touch panel due to a sticking phenomenon of two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, the display grade of a high resolution color liquid crystal display decreases on viewing it through the transparent touch panel.

[0058] The present inventors have found that when for roughening the transparent electroconductive layer surface, a fine particle (hereinafter sometimes referred to as a fine particle B) is added to at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer constituting the optical interference layer and having a thickness smaller than that of the cured resin layer, the transparent electroconductive layer surface can be roughened even by using a fine particle having an average primary diameter smaller than that of the fine particle added to the cured resin layer.

[0059] It has been also found that by controlling the average primary diameter and amount of the fine particle added, the transparent electroconductive layer surface can be roughened within the range of not causing glare due to scattering of RGB three primary-color lights coming out of the liquid crystal display. It has been confirmed that when a transparent touch panel using a transparent electroconductive laminate, with a transparent electroconductive layer surface roughened, is disposed on a high resolution color liquid crystal display and the liquid crystal display is viewed through the transparent touch panel, the display grade is good and is equal to the case where a transparent touch panel using a conventional transparent electroconductive laminate containing substantially no fine particle in the cured resin layer and having a flat transparent electroconductive layer surface is disposed on a high resolution color liquid crystal display.

[0060] It has been also confirmed that a transparent touch panel using a transparent electroconductive laminate with the transparent electroconductive layer surface being roughened by adding a fine particle to at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer constituting the optical interference layer does not bring about malfunctions due to a sticking phenomenon between two transparent electroconductive layers of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate.

[0061] As a result, according to a second aspect of the present invention, a transparent electroconductive layer and a transparent touch panel can be provided, where the display grade does not decrease when a transparent touch panel is disposed on a high resolution color liquid crystal display and the liquid crystal display is observed through the transparent touch panel, malfunctions due to a sticking phenomenon between two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate constituting the transparent touch panel are not caused, and high reliability can be ensured in the writing durability and the like required of the transparent touch panel.

[0062] Furthermore, the amount of the fine particle B added to at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer constituting the optical interference layer is controlled to 0.5 wt% or less of the crosslinked polymer, preferably metal alkoxide component, constituting the layer to which the fine particle B is added, whereby a good optical interference layer, free from white turbidity, can be formed without impairing the effect of preventing malfunctions of the touch panel due to a sticking phenomenon between two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate.

[0063] When the fine particle B is excessively added to at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer constituting the optical interference layer, the fine particle added readily falls off or the adhesion between the optical interference layer and the cured resin layer decreases and the reliability in writing durability required of the touch panel may be impaired. The fine particle B is preferably contained only in the high refractive-index layer or in both the high refractive-index layer and the low refractive-index layer.

[0064] The fine particle B added to at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer constituting the optical interference layer of the present invention may be either an inorganic material or an organic material and is not particularly limited on the refractive index (preferably close to the refractive index of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer). Examples thereof include a silica fine particle, a crosslinked acryl fine particle and a crosslinked polystyrene fine particle.

[0065] The average primary diameter of the fine particle B is as large as 1.1 times or more the film thickness of the optical interference layer and at the same time, the average primary diameter is 1.2 μm or less. If the average primary diameter of the fine particle is less than 1.1 times the film thickness of the optical interference layer, the transparent electroconductive layer surface can be hardly roughened. Also, if the average primary diameter of the fine particle exceeds 1.2 μm , when a transparent touch panel using a transparent electroconductive laminate containing such a

fine particle in at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer constituting the optical interference layer is disposed on a high resolution color liquid crystal display and the liquid crystal display is viewed through the transparent touch panel, the liquid crystal display glares and the display grade decreases. Furthermore, if the average primary diameter of the fine particle exceeds 1.2 μm , the average primary diameter is much larger than the film thickness of the optical interference layer to which the fine particle is added, therefore, the fine particle added readily falls off from the optical interference layer and the reliability in writing durability or the like required of the transparent touch panel can be hardly ensured.

[0066] The optical interference layer comprises at least one high refractive-index layer and at least one low refractive-index layer and may comprise two or more combination units of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. In the case where the optical interference layer consists of one high refractive-index layer and one low refractive-index layer, the thickness of the optical interference layer is preferably from 30 to 150 nm, more preferably from 50 to 150 nm. The average primary diameter of the fine particle B added to at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer constituting the optical interference layer is 1.1 times or more the film thickness of the optical interference layer and at the same time, 1.2 μm or less, preferably from 0.3 to 1.2 μm , more preferably from 0.5 to 1.0 μm .

[0067] In the optical interference layer, particularly, in the high refractive-index layer, fine particles A (above-described ultrafine particle) comprising a metal oxide and/or a metal fluoride and having an average primary diameter of 100 nm or less may be added individually or in combination of two or more in an appropriate amount as in the case above (first aspect of the present invention) for the purpose of adjusting the refractive index but may not be added.

[0068] In the case of adding the fine particle A to the optical interference layer, the weight ratio of the fine particle A to the metal alkoxide is preferably from 0:100 to 60:40, more preferably from 0:100 to 80:20, still more preferably from 0:100 to 40:60. If the weight ratio of the fine particles B to the metal alkoxide exceeds 80:20, the strength or adhesive property necessary for the optical interference layer may be insufficient and this is not preferred.

[0069] Other matters regarding this fine particle A are the same as those described above for the ultrafine particle.

(2) Cured Resin Layer

[0070] In the transparent electroconductive laminate of the present invention, a cured resin layer may be formed between the optical interference layer and the organic polymer film. The cured resin layer is a layer capable of contributing to the improvement of abrasion resistance, flexibility and the like. As the material for forming this cured resin layer, a curable resin such as a thermosetting resin and a radiation-curable resin (for example, curable with ultraviolet light) can be used. Specific examples of the curable resin include an organosilane-base thermosetting resin starting from methyltriethoxysilane, phenyltriethoxysilane or the like, a melamine-base thermosetting resin starting from etherified methylolmelamine or the like, and a polyfunctional acrylate-base ultraviolet-curable resin starting from polyol acrylate, polyester acrylate, urethane acrylate, epoxy acrylate or the like.

[0071] In this cured resin layer, the surface where the optical interference layer is usually stacked may be rich in the flatness or may be roughened. In the case of roughening the surface, for example, a silica fine particle may be incorporated into the cured resin layer. However, in using the second aspect of the present invention, the surface where the optical interference layer is stacked need not be roughened and is preferably flat. More specifically, in using the second aspect of the present invention, the cured resin layer present between the optical interference layer and the organic polymer film in the transparent electroconductive laminate of the present invention preferably contains substantially no fine particles. If a particle size having an average primary diameter larger than the film thickness of the cured resin layer is added in the cured resin layer, this may provide an effect of preventing malfunctions of the transparent touch panel due to a sticking phenomenon between two transparent electroconductive layer surfaces of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, but there arises a problem that the display grade of a high resolution color liquid crystal display decreases when observed through the transparent touch panel. Furthermore, if a fine particle having an average primary diameter smaller than the film thickness of the cured resin layer is added, not only an effect of preventing malfunctions of the transparent touch panel due to the above-described sticking phenomenon is not provided but also, depending on the size of the fine particle, there arises a similar problem that the display grade of a high resolution color liquid crystal display decreases when observed through the transparent touch panel. However, the cured resin layer may contain a fine particle in the range of not inhibiting the display grade of a high resolution color liquid crystal display when observed through the transparent touch panel.

[0072] For the purpose of preventing the generation of interference fringe between the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, a protrusion is preferably formed on the transparent electroconductive layer surface. The surface shape preferred for preventing the generation of interference fringe is such that the average protrusion height is from 0.3 to 1 μm and the protrusion density is from 350 to 1,800 pieces/ mm^2 . When a transparent electroconductive laminate comprising a cured resin layer having a surface shaped as such is used for the movable electrode substrate and/or the fixed electrode substrate of the touch panel, an interference fringe is not generated between two

transparent electroconductive layers even when the movable electrode substrate is warped to come close to the fixed electrode substrate, and therefore, the display can be clearly viewed. If the average protrusion height is less than 0.3 μm or the protrusion density is less than 350 pieces/ mm^2 , the effect of preventing the generation of interference fringe is small. On the other hand, if the average protrusion height exceeds 1 μm , the pen writing durability disadvantageously decreases. Furthermore, if the protrusion density exceeds 1,800 pieces/ mm^2 , the haze of the transparent electroconductive laminate increases to cause a problem that the letter on the display is blurred and cannot be clearly viewed. Of course, when the purpose is only to prevent sticking, the average protrusion height may be less than 0.3 μm or the protrusion density may be less than 350 pieces/ mm^2 .

[0073] Here, the average protrusion height and the protrusion density were determined as follows. Using a real time scanning laser microscope (1LM21D, manufactured by Lasertec Corporation), from 10 to 20 protrusions were selected at random within a 250 μm -square visual field and after measuring the height of each protrusion, the average protrusion height was calculated. Also, from the number of protrusions in the same visual field, the protrusion density (the number of protrusions per unit area) was calculated.

[0074] The thickness of the cured resin layer is preferably from 2 to 5 μm in view of flexibility and friction durability.

[0075] The cured resin layer can be formed by a coating method. In practical coating, the above-described compound and various additives (e.g., curing agent, catalyst) are dissolved in an organic solvent of various types and after adjusting the concentration or viscosity, the obtained coating solution is coated on an organic polymer film. Thereafter, the layer is cured by irradiating a radiation or applying a heat treatment. Examples of the coating method include various coating methods such as microgravure coating method, Mayer bar coating method, direct gravure coating method, reverse roll coating method, curtain coating method, spray coating method, comma coating method, die coating method, knife coating method, spin coating method, doctor knife method and dipping method.

[0076] The thickness of the cured resin layer is preferably from 2 to 5 μm in view of flexibility and friction resistance.

[0077] The cured resin layer is stacked on an organic polymer film directly or through an appropriate anchor layer. Preferred examples of the anchor layer include a layer having a function of improving the adhesion between the cured resin layer and the organic polymer film, various phase compensating layers such as layer having a three-dimensional refractive index property of giving a negative K value ($K = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$, wherein n_x , n_y and n_z represent refractive indices in the x-axis, y-axis and z-axis directions, respectively, the x-axis and y-axis are orthogonal axes in the film plane and the z-axis is the film thickness direction), a layer having a function of preventing permeation of water or air or a function of absorbing water or air, a layer having a function of absorbing ultraviolet or infrared light, and a layer having a function of decreasing the electrostatic charging property of the substrate.

(3) Organic Polymer Film

[0078] The organic polymer compound constituting the organic polymer film for use in the present invention is not particularly limited as long as it is a transparent organic polymer having excellent heat resistance. Examples thereof include a polyester-base resin (e.g., polyethylene terephthalate, polyester-2,6-naphthalate, polydiallyl phthalate), a polycarbonate resin, a polyethersulfone resin, a polysulfone resin, a polyarylate resin, an acrylic resin, a cellulose acetate resin, a cyclic polyolefin and a norbornene resin. Needless to say, these may be used as a homopolymer or a copolymer or may be used individually or as a blend. Furthermore, two or more sheets of the organic polymer film formed from such a resin may be laminated with each other using a pressure-sensitive adhesive or the like and used as a multilayered organic polymer film.

[0079] In the case of using the transparent electroconductive laminate of the present invention as the movable electrode substrate of a transparent touch panel, the substrate shape of the organic polymer film is preferably a film form having a thickness of 75 to 400 μm in view of the strength to maintain the flexibility and flatness for actuating the transparent touch panel as a switch. In the case of use as the fixed electrode substrate, a sheet form having a thickness of 0.4 to 4.0 mm is preferred in view of the strength to maintain the flatness, however, a film form having a thickness of 50 to 400 μm may also be used by laminating it with another sheet to have an entire thickness of 0.4 to 4.0 mm.

[0080] In the case of using the transparent electroconductive laminate of the present invention as the movable electrode substrate of a transparent touch panel, the fixed electrode substrate may be produced by forming a transparent electroconductive layer on the above-described organic polymer film substrate, a glass substrate or a laminate substrate thereof. In view of the strength and weight of the transparent touch panel, the thickness of the fixed electrode substrate comprising a single layer or a laminate is preferably from 0.4 to 2.0 mm.

[0081] In recent years, a new transparent touch panel having a constitution that a polarizer or (a polarizer + a retardation film) is stacked in the input side (user side) of the transparent touch panel has been developed. This constitution is advantageous in that the reflectance of extraneous light inside the transparent touch panel is reduced to a half or less mainly by the optical action of the polarizer or the polarizer + the retardation film) and the contrast of the display is improved when observed through the transparent touch panel.

[0082] In the transparent touch panel of this type, the polarized light passes through the transparent electroconductive

laminate and, therefore, the organic polymer film used preferably has excellent optical isotropy. More specifically, assuming that the refractive index in the slow axis direction is n_x , the refractive index in the fast axis direction is n_y and the thickness of the substrate is d (nm), the in-plane retardation value R_e represented by $R_e = (n_x - n_y) \times d$ (nm) is preferably at least 30 nm or less, more preferably 20 nm or less. Here, the in-plane retardation value of the substrate is represented by the value at a wavelength of 590 nm measured using a spectroellipsometer (M-150 manufactured by JASCO Corporation).

[0083] In uses of this type of transparent touch panel where polarized light passes through the transparent electroconductive laminate, the in-plane retardation value of the transparent electrode substrate is very important. In addition, the transparent electrode substrate preferably has a three-dimensional refractive index property, more specifically, assuming that the refractive index in the film thickness direction of the substrate is n_z , the K value represented by $K = \{(n_x + n_y)/2 - n_z\} \times d$ is from -250 to +150 nm and for obtaining an excellent view angle property of the transparent touch panel, more preferably from -200 to +100 nm.

[0084] Examples of the organic polymer film exhibiting excellent properties in the optical isotropy include a casted substrate of a polycarbonate, an amorphous polyarylate, a polyethersulfone, a polysulfone, a triacetyl cellulose, a diacetyl cellulose, an amorphous polyolefin or their modified product or copolymer with a different kind of material; a casted substrate of a thermosetting resin such as epoxy-base resin; and a casted substrate of an ultraviolet-curable resin such as acrylic resin. In view of castability, production cost, thermal stability and the like, a casted substrate of a polycarbonate, an amorphous polyarylate, a polyethersulfone, a polysulfone, an amorphous polyolefin or their modified product or copolymer with a different kind of material is most preferred.

[0085] More specifically, examples of the polycarbonate casted substrate preferably used include a casted substrate of a polycarbonate having an average molecular weight of approximately from 15,000 to 100,000 (examples of the commercial product include "PURE ACE" produced by Teijin Ltd., "PANLIGHT" produced by Teijin Chemicals Ltd., and "Apec HT" produced by Bayer), which is a polymer or copolymer using, as the monomer unit, at least one component selected from the group consisting of bisphenol A, 1,1-di-(4-phenol)cyclohexylidene, 3,3,5-trimethyl-1,1-di(4-phenol)cyclohexylidene, fluorene-9,9-di(4-phenol) and fluorene-9,9-di(3-methyl-4-phenol), or a mixture thereof.

[0086] Examples of the amorphous polyarylate casted substrate include casted substrates of, as the commercial product, "ELMECK" produced by Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd., "U POLYMER" produced by Unitika Ltd., and "ISARYL" produced by Isonova.

[0087] Examples of the amorphous polyolefin casted substrate include casted substrates of, as the commercial product, "ZEONOR" produced by ZEON Corporation, and "ARTON" produced by JSR.

[0088] Examples of the method for casting the polymer material include a melt extrusion method, a solution casting method and an injection molding method, however, from the standpoint of obtaining excellent optical isotropy, the polymer material is preferably casted by the solution casting method.

(4) Transparent Electroconductive Layer

[0089] In the present invention, a transparent electroconductive layer is stacked on the low refractive-index layer to come into contact with the layer. By stacking a transparent electroconductive layer to come into contact with the low refractive-index layer, the optical properties and mechanical properties such as writing durability of the transparent electroconductive laminate are improved. Examples of the transparent electroconductive layer include an ITO film containing from 2 to 20 wt% of tin oxide, and a tin oxide film doped with antimony, fluorine or the like. Examples of the method for forming the transparent electroconductive layer include a PVD method such as sputtering, vacuum evaporation and ion plating, a coating method, a printing method and a CVD method. Among these, a PVD method and a CVD method are preferred. In the case of the PVD method or the CVD method, the thickness of the transparent electroconductive layer is preferably from 5 to 50 nm in view of transparency and electric conductivity. The transparent electroconductive layer is preferably a film mainly comprising a crystalline indium oxide, more preferably a film mainly comprising a crystalline indium oxide having a crystal grain size of 2,000 nm or less. If the crystal grain size exceeds 2,000 nm, the pen writing durability is worsened and this is not preferred. In view of stability of optical properties and resistance value, the thickness is more preferably from 12 to 30 nm. If the thickness of the transparent electroconductive layer is less than 12 nm, the resistance value is liable to have poor aging stability, whereas if it exceeds 30 nm, the transmittance of the transparent electroconductive laminate decreases and this is not preferred. In view of reduction in the power consumption of the touch panel or necessity in the circuit processing, a transparent electroconductive layer showing a surface resistance value of 100 to 2,000 Ω/\square (Ω/square), more preferably from 140 to 2,000 Ω/\square (Ω/square), with the thickness of 12 to 30 nm is preferably used.

[0090] In the layer mainly comprising a crystalline indium oxide, one or more metal oxide such as tin oxide, silicon oxide, titanium oxide, aluminum oxide, zirconium oxide and zinc oxide may be added so as to improve the transparency or adjust the surface resistance value or the like. In particular, a crystalline indium tin oxide (ITO) is preferred because of its excellent transparency and electric conductivity.

[0091] As one example of the method for obtaining a layer mainly comprising a crystalline indium oxide having a crystal grain size of 2,000 nm or less, a method for obtaining a crystalline indium tin oxide film is described below. First, an amorphous indium tin oxide film containing microcrystal is stacked by using a known PVD method such as sputtering, ion plating or vacuum evaporation. Then, an annealing treatment is performed at a temperature of 100 to 150°C to grow the crystal from the microcrystal. Depending on the deposition conditions by the PVD method, for example, a film where the crystal grain size is distributed in the range from a minimum grain size of 10 nm to a maximum grain size of 300 nm, or a film where the crystal grain size is distributed in the range from a minimum grain size of 250 nm to a maximum grain size of 2,000 nm is obtained. When such a film is used as the transparent electroconductive layer of the present invention, the pen writing durability is improved. From this, it is presumed that the stress imposed on the transparent electroconductive layer at the writing with a pen is relieved at the grain boundary due to the film structure where the crystal grain size is distributed, and the film strength of the transparent electroconductive layer itself is improved. The crystal grain size as used herein is defined as a largest size among diagonal lines or diameters in the polygonal or elliptic region observed through a transmission-type electron microscope.

(5) Cured Resin Layer on Another Surface

[0092] In the case of using the transparent electroconductive laminate of the present invention as the movable electrode substrate, a cured resin layer is preferably stacked on the surface where, in a transparent touch panel, an external force is applied. Examples of the material for forming the cured resin layer include an organosilane-base thermosetting resin starting from methyltriethoxysilane, phenyltriethoxysilane or the like, a melamine-base thermosetting resin starting from etherified methylolmelamine or the like, and a polyfunctional acrylate-base ultraviolet-curable resin starting from polyol acrylate, polyester acrylate, urethane acrylate, epoxy acrylate or the like. If desired, a silica ultrafine particle or the like may be mixed. The thickness of the cured resin layer is preferably from 2 to 5 μm in view of flexibility and friction durability.

(6) Intermediate Layer

[0093] In the transparent electroconductive laminate of the present invention, an intermediate layer such as adhesive layer may be stacked between respective layers constituting the transparent electroconductive laminate, that is, between the organic polymer film and the cured resin layer and between the cured resin layer and the optical interference layer, as far as it does not impair the object of the present invention.

[0094] For example, the cured resin layer is stacked on the organic polymer film directly or through an appropriate anchor layer. Preferred examples of the anchor layer include a layer having a function of improving the adhesion between the cured resin layer and the organic polymer film, various phase compensating layers such as layer having a three-dimensional refractive index property of giving a negative K value, a layer having a function of preventing permeation of water or air or a function of absorbing water or air, a layer having a function of absorbing ultraviolet or infrared light, and a layer having a function of decreasing the electrostatic charging property of the substrate.

(7) Multilayer-Type Organic Polymer Film Substrate

[0095] In the case of using the transparent electroconductive laminate of the present invention as the movable electrode substrate of a touch panel, a constitution where a transparent substrate is stacked on the surface of the organic polymer film opposite the transparent electroconductive layer, through a transparent elastic layer having a Young's modulus lower than that of the organic polymer film may be employed so as to improve the finger touching durability, pen writing durability and reliability in a high-temperature or high-temperature high-humidity environment of the touch panel.

[0096] Fig. 2 shows a constitution example of a transparent electroconductive laminate in this embodiment. In Fig. 2, the same members as in Fig. 1 are shown by the same reference numbers as in Fig. 1, that is, the members are an organic polymer film 1, a cured resin layer 2, a high refractive-index layer 3, a low refractive-index layer 4, a transparent electroconductive layer 5 and a cured resin layer 6. In this embodiment, the substrate film is constituted such that a transparent elastic layer 7 is interposed between the organic polymer film 1 and the transparent base material 8 and, on both surfaces thereof, a cured resin layer 2 or 6 is stacked.

[0097] The transparent elastic layer suitably used in the present invention is preferably a material having high transparency, being low in the Young's modulus than the transparent polymer film, and capable of exhibiting good adhesive property both to the transparent polymer film and the transparent substrate. For buffering the impact a writing with a pen, the Young's modulus of the transparent elastic layer must be rendered smaller than the Young's modulus of the transparent polymer film. However, if the Young's modulus is extremely small, the transparent elastic layer adheres to a blade in the process such as punching out or slitting of the transparent electroconductive laminate and this disad-

vantageously gives rise to a foreign particle defect. The Young's modulus is preferably from about 1/5th to 1/80th of the Young's modulus of the transparent polymer film. For example, when the transparent polymer film is a polyethylene terephthalate film, the Young's modulus of the transparent elastic layer is from 7×10^7 to 1×10^9 Pa.

[0098] The Young's modulus of the transparent elastic layer is measured by a nano indentation tester (ENT-1100a, manufactured by Elionix). A triangular pyramid-shaped indenter (angle between edges: 115° , diamond) is pressed into the surface of the transparent elastic layer (in the side opposite the transparent polymer film) to a depth of $0.5 \mu\text{m}$ under a load of 15 mgf ($147 \mu\text{N}$) and from the gradient of the graph on removing the load, the Young's modulus is calculated.

[0099] The thickness of the transparent elastic layer is from 5 to $45 \mu\text{m}$, preferably from 10 to $40 \mu\text{m}$. If the thickness is less than $5 \mu\text{m}$, the effect of buffing the impact a writing with a pen is small, whereas if it exceeds $45 \mu\text{m}$, the transparent elastic layer adheres to a blade in the process such as punching out or slitting of the transparent electroconductive laminate and this disadvantageously gives rise to a foreign particle defect.

[0100] Examples of the material used for the transparent elastic layer include a polyester-base resin, an acryl-base resin, a polyurethane-base resin, an epoxy-base resin and a silicone-base resin. Among these, a silicone-base resin is preferred because the Young's modulus is less changed in the process of manufacturing a touch panel or when left stand in a high-temperature environment.

(8) Touch Panel

[0101] In a transparent touch panel where two sheets of transparent electrode substrates each having stacked on at least one surface thereof a transparent electroconductive layer are disposed such that the transparent electroconductive layers face each other, the transparent electroconductive laminate of the present invention can be used as at least one sheet of the transparent electrode substrates. This is more specifically described in Examples later.

[0102] Fig. 3 shows a constitution example of a touch panel using the transparent electroconductive laminate of the present invention.

[0103] The transparent electroconductive laminate P or R shown in Fig. 1 or 2 is used as one electrode substrate. In Fig. 3, the transparent electroconductive laminate R of Fig. 2 is used as the movable electrode substrate and a fixed electrode substrate F where a transparent electroconductive layer 10 is formed on the surface of a glass substrate 9 and dot spacers 11 are further formed on the surface thereof is disposed to face the transparent electroconductive layer 5, thereby fabricating a touch panel. The space between the movable electrode substrate R and the fixed electrode substrate F is usually set to 10 to $100 \mu\text{m}$ using a spacer (not shown). When the surface of the movable electrode substrate is touched with a finger or a pen, the movable electrode substrate R and the fixed electrode substrate F are put into contact with each other at the touched position and therefore, the input position can be detected due to the potential difference. The dot spacer 11 prevents the movable electrode substrate R from warping to come into contact by a natural force with the fixed electrode substrate, but this is formed to enable the input with a finger or a pen and is not essential.

[0104] Fig. 4 shows an example where a touch panel is fixed on a liquid crystal display device. In Fig. 4, a touch panel 15 comprising a movable electrode substrate 13 and a fixed electrode substrate 14, which are facing each other, is disposed on a liquid crystal display device 23. The liquid crystal display device 23 is typically constituted such that a liquid crystal layer 19 is interposed between two glass substrates 17 and 21 each having stacked on the inside surface thereof a transparent electrode 18 or 20 and in the outer side of each glass substrate 17 or 21, a polarizer 16 or 22 is disposed. Of course, the specific constitution of the liquid crystal display device is not limited to this example and a constitution example where, for example, the polarizer is not disposed in the liquid crystal display device but in the touch panel, may be employed.

EXAMPLES

[0105] The present invention is described in greater detail below, however, the present invention is not limited thereto.

[0106] In the following Examples, the linearity, Young's modulus and average primary diameter were measured as follows.

Linearity

[0107] A d.c. voltage of 5 V was applied between parallel electrodes on the movable electrode substrate or on the fixed electrode substrate. The voltage was measured at intervals of 5 mm in the direction perpendicular to the parallel electrodes. Assuming that the voltage at the measurement start point A is EA, the voltage at the measurement finish point B is EB, the measured voltage value at a distance X from A is EX, the theoretical value is ET and the linearity is L,

$$ET = (EB - EA) \cdot X(B - A) + EA$$

$$L (\%) = (IET - EXI) / (EB - EA) \times 100$$

Young's Modulus

[0108] The Young's modulus was measured by a nano indentation tester (ENT-1100a, manufactured by Elionix). A triangular pyramid-shaped indenter (angle between edges: 115°, diamond) was pressed into the surface of the transparent elastic layer to a depth of 0.5 μm under a load of 15 mgf (1.47 μN) and from the gradient of the graph on removing the load, the Young's modulus was calculated.

Average Primary Diameter of Fine Particle

[0109] The average primary diameter was measured using a laser scattering particle size distribution analyzer.

[EXAMPLE 1]

[0110] On one surface of a 188 μm-thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material.

[0111] γ-glycidoxypolytrimethoxysilane ("KBM403", produced by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) and methyltrimethoxysilane ("KBM13", produced by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) were mixed at a molar ratio of 1:1 and this silane was hydrolyzed by a known method using an aqueous acetic acid solution (pH=3.0). To the thus-obtained hydrolysate of silane, N-β(aminoethyl)γ-aminopropylmethoxysilane ("KBM603", produced by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) was added at a weight ratio of 20:1 as a solid content. The resulting solution was diluted with a mixed solution of isopropyl alcohol and n-butanol to prepare Alkoxysilane Coating Solution A.

[0112] Thereafter, a ZnO fine particle having a primary diameter of 20 nm was mixed in Coating Solution A to prepare Coating Solution B where the weight ratio of ZnO fine particle to alkoxysilane was 75:25. Coating Solution B was coated on the PET surface opposite the cured resin layer (1) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 70 nm. Subsequently, Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer by a sputtering method using an indium-tin oxide target having a composition of indium oxide and tin oxide in a weight ratio of 9:1 and having a packing density of 98%, to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 91.3% and a haze value of 2.4%.

[0113] Separately, SiO₂ was dip-coated on both surfaces of a 1.1 mm-thick glass plate and thereon, an ITO layer having a thickness of 18 nm was formed in the same manner as above by the sputtering method. On this ITO layer, dot spacers with a height of 7 μm, a diameter of 70 μm and a pitch of 1.5 mm were formed to produce a fixed electrode substrate. Using these fixed electrode substrate and movable electrode substrate thus produced, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. A writing durability test of reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed using a polyacetal-made pen having a tip of 0.8R from the movable electrode side of the produced transparent touch panel. After the writing durability test, the electrical property (linearity) of the transparent touch panel was measured and the appearance of the optical interference layer was observed. The results are shown in Table 1.

[EXAMPLE 2]

[0114] On one surface of a 188 μm-thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material where a silica particle having an average primary diameter of 4.0 μm was mixed in a ratio of 0.1 part by weight per 100 parts by weight of the resin solid content. Incidentally, in the following Examples, when a silica particle was mixed in the cured resin layer, this constitution was used in all cases.

[0115] An SnO₂ fine particle having a primary diameter of 50 nm was mixed in Coating Solution A used in Example

1 to prepare Coating Solution C where the weight ratio of SnO_2 fine particle to alkoxysilane was 50:50. Coating Solution C was coated on the silica particle-containing cured resin layer (2) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 70 nm. An MgF_2 fine particle having a primary diameter of 90 nm was mixed in Coating Solution A used in Example 1 to prepare Coating Solution D where the weight ratio of MgF_2 fine particle to alkoxysilane was 10:90. Coating Solution D was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 50 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an indium tin lower oxide layer was formed on the low refractive-index layer by a reactive sputtering method using, as the sputtering target, an indium-tin alloy target having a composition of indium and tin in a weight ratio of 9:1 and then heat-treated at 150°C for 15 hours to form a crystalline ITO layer having a thickness of 19 nm and a surface resistance value of about 400 Ω/\square (about 400 Ω/square), whereby a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate was produced. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.2% and a haze value of 2.8%.

[0116] Using the produced movable electrode substrate and a glass fixed electrode substrate with a transparent electroconductive layer produced in the same manner as in Example 1, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. A writing durability test of reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed in the same manner as in Example 1. The test results are shown in Table 1.

[EXAMPLE 3]

[0117] On one surface of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein a silica particle. A ZrO_2 fine particle having a primary diameter of 60 nm was mixed in Coating Solution A used in Example 1 to prepare Coating Solution E where the weight ratio of ZrO_2 fine particle to alkoxysilane was 50:50. Coating Solution E was coated on the silica particle-containing cured resin layer (2) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 70 nm. An Al_2O_3 fine particle having a primary diameter of 20 nm was mixed in Coating Solution A used in Example 1 to prepare Coating Solution F where the weight ratio of Al_2O_3 fine particle to alkoxysilane was 15:85. Coating Solution F was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 2 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 89.8% and a haze value of 2.5%.

[0118] Separately, on both surfaces of a 75 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Coating Solution E was coated on the cured resin layer (2) on one surface by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 70 nm. Subsequently, Coating Solution F was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 2 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.2% and a haze value of 1.5%. Using this transparent electroconductive laminate, a fixed electrode substrate was produced by attaching, using a pressure-sensitive adhesive, a 1.1 mm-thick polycarbonate sheet to come into contact with the surface opposite the surface where the ITO layer was formed, and then forming dot spacers with a height of 7 μm , a diameter of 70 μm and a pitch of 1.5 mm on the ITO layer.

[0119] Using the produced movable electrode substrate and the produced fixed electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 6 was produced. A writing durability test of reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed in the same manner as in Example 1. The test results are shown in Table 1.

[EXAMPLE 4]

[0120] On one surface of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein a silica particle.

[0121] A TiO_2 fine particle having a primary diameter of 20 nm was mixed in Coating Solution A used in Example 1 to prepare Coating Solution G where the weight ratio of TiO_2 fine particle to alkoxysilane was 50:50. Coating Solution G was coated on the silica particle-containing cured resin layer (2) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 40 nm. Subsequently, Coating Solution A used in Example 1 was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 40 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 1 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.8% and a haze value of 2.2%.

[0122] Separately, on both surfaces of a 100 μm -thick polycarbonate film (PURE ACE, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. The subsequent procedure was performed in the same manner as in the production of the movable electrode substrate above, that is, Coating Solution G was coated on the cured resin layer (2) on one surface by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 40 nm, then Coating Solution A used in Example 1 was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 40 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, and furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer to produce a transparent electroconductive laminate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.5% and a haze value of 2.3%. A 1.1 mm-thick polycarbonate sheet was attached using a pressure-sensitive adhesive to this transparent electroconductive laminate to come into contact with the surface opposite the surface where the ITO layer was formed, and then dot spacers with a height of 7 μm , a diameter of 70 μm and a pitch of 1.5 mm were formed on the ITO layer, whereby a fixed electrode substrate was produced. Using the produced movable electrode substrate and the produced fixed electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 6 was produced. A writing durability test of reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed in the same manner as in Example 1. The test results are shown in Table 1.

[REFERENCE EXAMPLE]

[0123] On one surface of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein a silica particle. A TiO_2 fine particle having a primary diameter of 20 nm was mixed in Coating Solution A used in Example 1 to prepare Coating Solution H where the weight ratio of TiO_2 fine particle to alkoxysilane was 90:10. Coating Solution H was coated on the silica particle-containing cured resin layer (2) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 70 nm. Subsequently, Coating Solution A used in Example 1 was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 50 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 91.0% and a haze value of 2.7%.

[0124] Using the produced movable electrode substrate and a glass fixed electrode substrate with a transparent electroconductive layer produced in the same manner as in Example 1, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. A writing durability test of reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.

[COMPARATIVE EXAMPLE 1]

[0125] On one surface of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein a silica particle.

[0126] Coating Solution I was prepared by diluting tetrabutoxytitanate ("B-4" produced by Nippon Soda Co., Ltd.) with a mixed solvent of ligroin (produced by Wako Pure Chemical Industries, Ltd., guaranteed grade) and butanol (produced by Wako Pure Chemical Industries, Ltd., guaranteed grade). Subsequently, Coating Solution I was coated

on the silica particle-containing cured resin layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 75 nm. Thereafter, Coating Solution A used in Example 1 was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 1 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 89.5% and a haze value of 2.7%.

[0127] Using the produced movable electrode substrate and a glass fixed electrode substrate with a transparent electroconductive layer produced in the same manner as in Example 1, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. A writing durability test of reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.

TABLE 1

	Total Luminous Transmittance (%)	Haze (%)	Durability by Writing Reciprocating Straight Lines 300,000 Time Under Load of 250 g
Example 1	91.3	2.4	No change in both electric property and appearance.
Example 2	90.2	2.8	No change in both electric property and appearance.
Example 3	movable electrode: 91.1 fixed electrode: 90.8	movable electrode: 2.4 fixed electrode: 1.7	No change in both electric property and appearance.
Example 4	movable electrode: 89.8 fixed electrode: 90.2	movable electrode: 2.5 fixed electrode: 1.5	No change in both electric property and appearance.
Reference Example	91.0	2.7	bad electric property and stripping of optical interference layer.
Comparative Example 1	89.5	2.7	bad electric property and stripping of optical interference layer

[EXAMPLE 5]

[0128] On one surface of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein a silica particle.

[0129] Subsequently, in a mixed solution of a metal alkoxide obtained by mixing Coating Solution I and Coating Solution A used in Example 1 to have a Coating Solution I content of 80%, a ZnO fine particle having a primary diameter of 20 nm was mixed to prepare Coating Solution J where the weight ratio of ZnO fine particles to metal alkoxide was 20:80. Coating Solution J was coated on the silica particle-containing cured resin layer (2) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 70 nm. Thereafter, Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer by a sputtering method using an indium-tin oxide target having a composition of indium oxide and tin oxide in a weight ratio of 9:1 and having a packing density of 98%, to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The thickness of the ITO layer formed was about 20 nm and the surface resistance was about 280 Ω/\square . The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 93.0% and a haze value of 2.5%.

[0130] Using the movable electrode substrate and a fixed electrode substrate with a transparent electroconductive layer produced in the same manner as in Example 1, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. A writing

durability test of reciprocating straight lines 450,000 times under a load of 250 g was performed using a polyacetal-made pen having a tip of 0.8R from the movable electrode side of the produced transparent touch panel. After the writing durability test, the electrical property (linearity) of the transparent touch panel was measured and the appearance of the optical interference layer was observed. The results are shown in Table 2.

[EXAMPLE 6]

[0131] On one surface of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein silica particles.

[0132] Subsequently, TiO_2 fine particles having a primary diameter of 20 nm was mixed in Coating Solution I used in Comparative Example 1 to prepare Coating Solution K where the weight ratio of TiO_2 fine particles to metal alkoxide was 25:75. Coating Solution K was coated on the silica particle-containing cured resin layer (2) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 40 nm. Thereafter, Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 40 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 5 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 93.1% and a haze value of 2.4%.

[0133] Separately, on both surfaces of a 75 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. The subsequent procedure was performed in the same manner as in the production of the movable electrode substrate above, that is, Coating Solution K was coated on the cured resin layer on one surface by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 40 nm, then Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 40 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, and furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 5 to produce a transparent electroconductive laminate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 92.8% and a haze value of 1.7%. A 1.1 mm-thick polycarbonate sheet was attached using a pressure-sensitive adhesive to this transparent electroconductive laminate to come into contact with the surface opposite the surface where the ITO layer was formed, and then dot spacers with a height of 7 μm , a diameter of 70 μm and a pitch of 1.5 mm were formed on the ITO layer, whereby a fixed electrode substrate was produced.

[0134] Using the produced movable electrode substrate and fixed electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 6 was produced. The durability in writing reciprocating straight lines 450,000 times under a load of 250 g was examined in the same manner as in Example 5. The test results are shown in Table 2.

[EXAMPLE 7]

[0135] On one surface of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein a silica particle.

[0136] Subsequently, in a mixed solution of a metal alkoxide obtained by mixing Coating Solution I used in Comparative Example 1 and Coating Solution A to have a Coating Solution I content of 90%, a TiO_2 fine particle having a primary diameter of 20 nm was mixed to prepare Coating Solution L where the weight ratio of TiO_2 fine particle to metal alkoxide was 15:85. Coating Solution L was coated on the silica particle-containing cured resin layer (2) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 40 nm. Thereafter, Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 40 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 5 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 93.4% and a haze value of 2.8%.

[0137] Separately, on both surfaces of a 1.0 mm-thick polycarbonate sheet (PANLIGHT, produced by Teijin Chemicals Ltd.), a cured resin layer having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin

coating material. Coating Solution L was coated on the cured resin layer on one surface by a spin coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 40 nm. Subsequently, Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 40 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 5 to produce a transparent electroconductive laminate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 94.0% and a haze value of 1.8%. On the ITO layer, dot spacers with a height of 7 μm , a diameter of 70 μm and a pitch of 1.5 mm were formed, whereby a fixed electrode substrate was produced.

[0138] Using the produced movable electrode substrate and the produced fixed electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 6 was produced. The durability in writing reciprocating straight lines 450,000 times under a load of 250 g was examined in the same manner as in Example 5. The test results are shown in Table 2.

TABLE 2

	Total Luminous Transmittance (%)	Haze (%)	Durability by Writing Reciprocating Straight Lines 300,000 Time Under Load of 250 g
Example 5	93.0	2.5	No change in both electric property and appearance.
Example 6	movable electrode: 93.1 fixed electrode: 92.8	movable electrode: 2.4 fixed electrode: 1.7	No change in both electric property and appearance.
Example 7	movable electrode: 93.4 fixed electrode: 94.0	movable electrode: 2.8 fixed electrode: 1.8	No change in both electric property and appearance.

[EXAMPLE 8]

[0139] On both surfaces of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin DuPont Films Japan Limited), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material.

[0140] Thereafter, a silica fine particle having an average primary diameter of 0.5 μm was mixed in Coating Solution I to a ratio of 0.3 parts by weight per 100 parts by weight of tetrabutoxytitanate to prepare Coating Solution M.

[0141] Coating Solution M was coated on the cured resin layer (1) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 50 nm. Subsequently, Alkoxysilane Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer.

[0142] Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 1 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The thickness of the formed ITO layer was about 20 nm and the surface resistance was about 280 Ω/\square . The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 91.7% and a haze value of 1.4%.

[0143] Using a fixed electrode substrate with a transparent electroconductive layer produced in the same manner as in Example 5 and the movable electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. A durability test of writing reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed using a polyacetal-made pen having a tip of 0.8R from the movable electrode side of the produced transparent touch panel. After the writing durability test, the electrical property (linearity) of the transparent touch panel was measured and the appearance of the optical interference layer was observed.

[0144] In order to confirm a sticking phenomenon between transparent electroconductive layers of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, the transparent touch panel was touched under an arbitrary pressure using the above-described pen to put the transparent electroconductive layers of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrates into contact with each other and the presence or absence of a sticking phenomenon between transparent electroconductive layers of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrates after the pen was moved was examined. Furthermore, the transparent touch panel was disposed on a high resolution color liquid crystal display and how the liquid crystal display was viewed through the transparent touch panel was

observed. The results are shown in Table 3.

[EXAMPLE 9]

[0145] On both surfaces of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin DuPont Films Japan Limited), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material.

[0146] Thereafter, Coating Solution M and Coating Solution A were mixed at a ratio of 70:30 to prepare Coating Solution N and then, TiO_2 fine particles having a primary diameter of 20 nm were mixed in Coating Solution N to prepare Coating Solution O where the weight ratio of TiO_2 fine particle and metal alkoxide was 30:70. Coating Solution O was coated on the cured resin layer (1) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 55 nm. Subsequently, Coating Solution A used in Example 1 was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 40 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 1 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.1% and a haze value of 2.1%.

[0147] Separately, on both surfaces of a 75 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin DuPont Films Japan Limited), a cured resin layer 1 having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. The subsequent procedure was performed in the same manner as in the production of the movable electrode substrate above, that is, Coating Solution L was coated on the cured resin layer 1 by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 55 nm, then Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 40 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, and furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 1 to produce a transparent electroconductive laminate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.4% and a haze value of 1.9%. A 1.1 mm-thick polycarbonate sheet was attached using a pressure-sensitive adhesive to this transparent electroconductive laminate to come into contact with the surface opposite the surface where the ITO layer was formed, and then dot spacers with a height of 7 μm , a diameter of 70 μm and a pitch of 1.5 mm were formed on the ITO layer, whereby a fixed electrode substrate was produced.

[0148] Using the produced movable electrode substrate and the produced fixed electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 6 was produced. After a writing durability test was performed in the same manner as in Example 8, the electrical property (linearity) of the transparent touch panel was measured and the appearance of the optical interference layer was observed. Also, the presence or absence of a sticking phenomenon between transparent electroconductive layers of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrates was examined. Furthermore, the transparent touch panel was disposed on a high resolution color liquid crystal display and how the liquid crystal display was viewed through the transparent touch panel was observed. The test results are shown in Table 3.

[COMPARATIVE EXAMPLE 2]

[0149] On both surfaces of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin DuPont Films Japan Limited), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material.

[0150] Thereafter, silica fine particles having an average primary diameter of 0.5 μm were mixed in Coating Solution I used in Example 8 to a ratio of 1.0 part by weight per 100 parts by weight of tetrabutoxytitanate to prepare Coating Solution P. Coating Solution P was coated on the cured resin layer (1) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 50 nm. Subsequently, Coating Solution A used in Example 8 was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 8 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 91.8% and a haze value of 2.6%. The produced transparent electroconductive laminate was slightly white-colored due to the fine particles added in a large amount.

[0151] Using the movable electrode substrate produced above and a fixed electrode substrate produced in the same manner as in Example 8, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. The transparent touch panel was

disposed on a high resolution color liquid crystal display and how the liquid crystal display was viewed through the transparent touch panel was observed. The liquid crystal display was seen indistinctly due to the fine particles added in a large amount and the visibility was bad.

[COMPARATIVE EXAMPLE 3]

[0152] On both surfaces of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin DuPont Films Japan Limited), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material.

[0153] Thereafter, silica fine particles having a primary particle size of 1.5 μm were mixed in Coating Solution I used in Example 8 to a ratio of 0.3 parts by weight per 100 parts by weight of tetrabutoxytitanate to prepare Coating Solution Q. Coating Solution Q was coated on the cured resin layer (1) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 50 nm. Subsequently, Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer.

[0154] Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 8 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 91.4% and a haze value of 2.3%.

[0155] Using the movable electrode substrate produced above and a fixed electrode substrate produced in the same manner as in Example 8, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. Then, a writing durability test was performed in the same manner as in Example 8. At the writing durability test, the fine particle fell off from the optical interference layer due to the large primary diameter of the fine particle added to the optical interference layer, as a result, the electric property (linearity) of transparent touch panel and the appearance of optical interference layer were very bad. Also, the transparent touch panel was disposed on a high resolution color liquid crystal display and how the liquid crystal display could be seen viewed through the transparent touch panel was observed. The liquid crystal display was viewed glaringly due to the large primary diameter of the fine particles added.

TABLE 3

	Writing Durability	Presence or Absence of Sticking Phenomenon	View of Liquid Crystal Display
Example 8	No change in both electric property and appearance.	None	Good
Example 9	No change in both electric property and appearance.	None	Good

[EXAMPLE 10]

[0156] On both surfaces of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin DuPont Films Japan Limited), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material.

[0157] Thereafter, Coating Solution M prepared in Example 8 was coated on the cured resin layer (1) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 50 nm.

[0158] Subsequently, Coating Solution R was prepared using an ultraviolet-curable resin comprising 31.3 parts by weight of trimethylolpropane triacrylate and 62.6 parts by weight of dimethylolpropane hexaacrylate, a photoinitiator comprising 5.0 parts by weight of 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone and 1.0 part by weight of benzophenone, and a diluent comprising a mixed solvent of isopropyl alcohol and 1-methoxy-2-propanol.

[0159] Coating Solution R was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and dried at 60°C for 2 minutes and then, the coating film was cured using a high-pressure mercury lamp having an intensity of 160 W/cm under the condition of giving an integrated light quantity of 300 mJ/cm² to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 1 to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The thickness of the formed ITO layer was about 20 nm and the surface resistance was about 280 Ω/\square . The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.1% and a haze

value of 1.4%.

[0160] Separately, a fixed electrode substrate with an ITO layer was produced in the same manner as in Example 1. Using the produced fixed electrode substrate and the produced movable electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. A writing durability test of reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed using a polyacetal-made pen having a tip of 0.8R from the movable electrode side of the produced transparent touch panel. After the writing durability test, the electrical property (linearity) of the transparent touch panel was measured and the appearance of the optical interference layer was observed. In order to confirm a sticking phenomenon between transparent electroconductive layers of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, the transparent touch panel was touched under an arbitrary pressure using the above-described pen to put the transparent electroconductive layers of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrates into contact with each other and the presence or absence of a sticking phenomenon between transparent electroconductive layers of the movable electrode substrate and the fixed electrode substrates after the pen was moved was examined. Furthermore, the transparent touch panel was disposed on a high resolution color liquid crystal display and how the liquid crystal display could be seen through the transparent touch panel was observed. The results are shown in Table 4.

[EXAMPLE 11]

[0161] On one surface of a 188 μm -thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin Ltd.), a cured resin layer (1) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite surface, a cured resin layer (2) having a thickness of 3 μm was formed using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein a silica particle.

[0162] Thereafter, Coating Solution L of Example 7 was coated on the silica particle-containing cured resin layer (2) by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 55 nm. Subsequently, Coating Solution R used in Example 10 was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and dried at 60°C for 2 minutes and then, the coating film was cured using a high-pressure mercury lamp having an intensity of 160 W/cm under the condition of giving an integrated light quantity of 300 mJ/cm² to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer. Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer by a sputtering method using an indium-tin oxide target having a composition of indium oxide and tin oxide in a weight ratio of 9:1 and having a packing density of 98%, to produce a transparent electroconductive laminate for use as a movable electrode substrate. The thickness of the formed ITO layer was about 20 nm and the surface resistance was about 280 Ω/\square . The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.6% and a haze value of 2.5%.

[0163] Separately, a fixed electrode substrate with an ITO layer was produced in the same manner as in Example 1. Using the produced fixed electrode substrate and the produced movable electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 5 was produced. A durability test of writing reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed using a polyacetal-made pen having a tip of 0.8R from the movable electrode side of the produced transparent touch panel. After the writing durability test, the electrical property (linearity) of the transparent touch panel was measured and the appearance of the optical interference layer was observed. The results are shown in Table 4.

TABLE 4

	Writing Durability	Presence or Absence of Sticking Phenomenon	View of Liquid Crystal Display
Example 10	No change in both electric property and appearance.	None	Good
Example 11	No change in both electric property and appearance.	None	Good

[EXAMPLES 12 AND 13]

[0164] Fig. 3 shows a touch panel using the transparent electroconductive laminate of Example 12 or 13. In the Figure, 9 is a glass substrate, 5 and 10 are a transparent electroconductive layer, 11 is a dot spacer, 1 and 8 are a polyethylene terephthalate film, 7 is a transparent elastic layer, 2, 2' and 6 are a cured resin layer, 4 is a low refractive-index layer, and 3 is a high refractive-index layer. The fixed electrode substrate is constituted by the glass substrate

1, the transparent electroconductive layer 10 and the dot spacer, and the movable electrode substrate is constituted by the polyethylene terephthalate films 1 and 8, the transparent elastic layer 7, the cured resin layers 2, 2' and 6, the low refractive-index layer 4, the high refractive-index layer 5 and the transparent electroconductive layer 10.

[0165] For producing such a touch panel, an SiO₂ layer was stacked on both surfaces of a 1.1 mm-thick glass substrate 9 by a dip coating method and thereon, an ITO layer having a thickness of 18 nm was stacked as the transparent electroconductive layer 10 by a sputtering method to produce a glass electrode substrate. On the ITO layer, dot spacers 11 with a height of 7 μm, a diameter of 70 μm and a pitch of 1.5 mm were formed to produce a fixed electrode substrate comprising a glass electrode substrate.

[0166] Separately, a 75 μm-thick polyethylene terephthalate film (OFW, produced by Teijin, Ltd.) was prepared for use as the organic polymer film 1 and the transparent base material 8.

[0167] On one surface of this polyethylene terephthalate film, a coating solution containing 1% of a component comprising an oligomer produced by the hydrolysis of γ-aminopropyltriethoxysilane was coated and dried at 130°C for 5 minutes, thereby performing a primer treatment. Subsequently, a transparent elastic layer 7 having a thickness of 30 μm was stacked on the primer-treated surface using Coating Solution Y containing a silicone resin component comprising polydimethylsiloxane. The Young's modulus of the transparent elastic layer 7 was 1.4×10⁸ Pa. Incidentally, the Young's modulus of a polyethylene terephthalate film without the coated layer measured in the same manner was 5.4×10⁹ Pa. On the transparent elastic layer 7, a primer-treated surface of another polyethylene terephthalate film was attached to produce a laminate R comprising a polyethylene terephthalate film, a transparent elastic layer and a polyethylene terephthalate film.

[0168] Thereafter, a cured resin layer 2 or 6 having a thickness of 3 μm was stacked on both surfaces of the laminate R using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material to produce a laminate S comprising a cured resin layer 2, a polyethylene terephthalate film 1, a transparent elastic layer 7, a polyethylene terephthalate film 8 and a cured resin layer 6.

[0169] Coating Solution M prepared in Example 8 was coated on the surface of the cured resin layer 2 by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 50 nm.

[0170] Then, Alkoxysilane Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer.

[0171] Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 1 to produce a transparent electroconductive laminate of Example 12 for use as a movable electrode substrate. The thickness of the ITO layer formed was about 20 nm and the surface resistance was about 280 Ω/□. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 91.0% and a haze value of 1.7%.

[0172] On the other hand, for producing a transparent electroconductive laminate of Example 13, a cured resin layer 6 having a thickness of 3 μm was stacked on one surface of the laminate R using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material. Then, on the opposite layer, a cured resin layer 2 having a thickness of 3 μm was stacked using an ultraviolet-curable urethane acrylate resin coating material having mixed therein a silica particle, to produce a laminate T comprising a cured resin layer 6, a polyethylene terephthalate film 8, a transparent elastic layer 7, a polyethylene terephthalate film 1 and a cured resin layer 2'.

[0173] Coating Solution L prepared in Example 7 was coated on the surface of the cured resin layer 2' by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a high refractive-index layer having a thickness of 50 nm.

[0174] Then, Alkoxysilane Coating Solution A was coated on the high refractive-index layer by a bar coating method and baked at 130°C for 2 minutes to form a low refractive-index layer having a thickness of 45 nm, thereby producing an optical interference layer consisting of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer.

[0175] Furthermore, an ITO layer was formed on the low refractive-index layer in the same manner as in Example 1 to produce a transparent electroconductive laminate of Example 13 for use as a movable electrode substrate. The thickness of the ITO layer formed was about 20 nm and the surface resistance was about 280 Ω/□. The transparent electroconductive laminate after the ITO layer formation had the total luminous transmittance of 90.7% and a haze value of 2.8%.

[0176] Using the produced fixed electrode substrate and the produced movable electrode substrate, a transparent touch panel shown in Fig. 3 was produced. A writing durability test of reciprocating straight lines 300,000 times under a load of 250 g was performed using a polyacetal-made pen having a tip of 0.8R from the movable electrode side of the produced transparent touch panel. After the writing durability test, the electrical property (linearity) of the transparent touch panel was measured and the appearance of the optical interference layer was observed.

[0177] The results are shown in Table 5.

TABLE 5

Example	Total Luminous Transmittance	Haze (%)	Durability by Writing Reciprocating Straight Lines 300,000 Time Under Load of 250 g
12	90.6	2.5	No change in both electric property and appearance.
13	90.7	2.8	No change in both electric property and appearance.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0178] According to the present invention, a crosslinked polymer layer of alkoxysilane containing an ultrafine particle comprising a metal oxide and/or a metal fluoride and having a primary diameter of 100 nm or less is used as the optical interference layer and the weight ratio of the ultrafine particle to alkoxysilane is set to a specific ratio, whereby a low-cost transparent electroconductive laminate, having excellent transparency and capable of ensuring high reliability in the writing durability and the like required of the transparent touch panel, is provided. Also, according to the present invention, in the optical interference layer comprising a low refractive-index layer and a high refractive-index layer, a crosslinked polymer layer of alkoxysilane is used as the low refractive-index layer and a crosslinked polymer layer of metal alkoxide mainly other than alkoxysilane is used as the high refractive-index layer and an ultrafine particle comprising a metal oxide and having a primary diameter of 100 nm or less is contained in the high refractive-index layer at a specific ratio, whereby a low-cost transparent electroconductive laminate, having excellent transparency and capable of ensuring high reliability in the writing durability and the like required of the transparent touch panel is provided. Furthermore, according to the present invention, a transparent electroconductive laminate having excellent writing durability free of change in the electric property and appearance, causing no sticking phenomenon, giving good liquid crystal display and being suitable for a touch panel can be provided.

Claims

1. A transparent electroconductive laminate comprising an organic polymer film having stacked thereon a transparent electroconductive layer, wherein:
 - an optical interference layer and a transparent electroconductive layer are sequentially stacked on at least one surface of the organic polymer film,
 - the optical interference layer comprises a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, with the low refractive-index layer being in contact with the transparent electroconductive layer, and
 - the high refractive-index layer and the low refractive-index layer each is composed of a crosslinked polymer, at least either one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer containing metal oxide and/or metal fluoride ultrafine particles having a primary diameter of 100 nm or less.
2. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 1, wherein said metal oxide and/or metal fluoride is at least one member selected from the group consisting of Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2 , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$, HfO_2 , La_2O_3 , MgF_2 , Sb_2O_5 , $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{SnO}_2$, SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO and ZrO_2 .
3. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 1 or 2, wherein the crosslinked polymer of at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide.
4. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 3, wherein the weight ratio of said ultrafine particles to said metal alkoxide is from 5:95 to 80:20.
5. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 4, wherein said high refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising said ultrafine particles and alkoxysilane at a weight ratio of 5:95 to 80:20.
6. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 3, wherein said high refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising said ultrafine particles and a metal alkoxide at a weight ratio of 1:99 to 60:40 and said metal alkoxide is mainly comprised of a metal alkoxide other

than alkoxysilane.

7. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 1, wherein said high refractive-index layer is composed of a mixture comprising said ultrafine particles and said thermosetting resin or radiation-curable resin at a polymerization ratio of 5:95 to 80:20.
8. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 1 or 2, wherein said crosslinked polymer of at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer is a thermosetting resin or a radiation-curable resin.
9. The transparent electroconductive laminate as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the difference in the refractive index between the high refractive-index layer and the low refractive-index layer is 0.2 or more.
10. The transparent electroconductive laminate as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein at least one of said high refractive-index layer and said low refractive-index layer contains second fine particles having an average primary diameter as large as 1.1 times or more the thickness of said optical interference layer and an average primary diameter of 1.2 μm or less, and the content of said second fine particles is 0.5 wt% or less of the crosslinked polymer component constituting the high refractive-index layer and/or low refractive-index layer containing said second fine particles.
11. The transparent electroconductive laminate as claimed in any one of claims 1 to 10, which comprises a cured resin layer between said organic polymer film and said optical interference layer.
12. The transparent electroconductive laminate as claimed in any one of claims 1 to 11, wherein said cured resin layer is composed of a thermosetting or radiation-curable resin and has a thickness of 2 to 5 μm .
13. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 11 or 12, wherein said cured resin layer contains third fine particles.
14. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 1, wherein said high refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising said ultrafine particles and a metal alkoxide, said metal alkoxide is mainly comprised of a metal alkoxide other than alkoxysilane, said low refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of alkoxysilane, said ultrafine particle is TiO_2 , and said third fine particles are silica particles.
15. The transparent electroconductive laminate as claimed in any one of claims 1 to 14, wherein a transparent substrate is stacked on the surface of said organic polymer film opposite said optical interference layer, through a transparent elastic layer having a Young's modulus smaller than that of said organic polymer film.
16. A transparent electroconductive laminate comprising an organic polymer film having stacked thereon a transparent electroconductive layer, wherein
 - an optical interference layer and a transparent electroconductive layer are sequentially stacked on at least one surface of the organic polymer film,
 - the optical interference layer comprises a high refractive-index layer and a low refractive-index layer, with said low refractive-index layer being in contact with the transparent electroconductive layer,
 - said optical interference layer is composed of a crosslinked polymer,
 - at least one of said high refractive-index layer and said low refractive-index layer contains a fine particles B having an average primary diameter as large as 1.1 times or more the thickness of the optical interference layer and an average primary diameter of 1.2 μm or less, and
 - the content of said fine particle B is 0.5 wt% or less of the crosslinked polymer constituting the high refractive-index layer and/or low refractive-index layer containing said fine particle B.
17. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 16, wherein the crosslinked polymer is a polymer formed by hydrolysis and condensation polymerization of a metal alkoxide or is a thermosetting or radiation-curable resin.
18. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 16 or 17, wherein at least one of the high refractive-index layer and the low refractive-index layer contains an ultrafine particles A having an average primary diameter

EP 1 426 174 A1

of 100 nm or less at a weight ratio (ultrafine particle A) : (crosslinked polymer) of 0:100 to 80:20.

19. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 18, wherein said high refractive-index layer is composed of a mixture comprising said ultrafine particles A and said thermosetting or radiation-curable resin at a polymerization ratio of 5:95 to 80:20.

20. The transparent electroconductive laminate as claimed in any one of claims 16 to 19, which comprises a cured resin layer between said organic polymer film and said optical interference layer.

21. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 20, wherein said cured resin layer is composed of a thermosetting or radiation-curable resin and has a thickness of 2 to 5 μm .

22. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 20 or 21, wherein said cured resin layer does not contain a fine particle larger than the thickness of said cured resin layer.

23. The transparent electroconductive laminate as claimed in claim 16, wherein said high refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of a mixture comprising said fine particles B and a metal alkoxide, said metal alkoxide is mainly comprised of a metal alkoxide other than alkoxysilane, the low refractive-index layer is one formed by hydrolysis and condensation polymerization of alkoxysilane, and said fine particles B are silica.

24. The transparent electroconductive laminate as claimed in any one of claims 16 to 23, wherein a transparent substrate is stacked on the surface of said organic film layer opposite said optical interference layer, through a transparent elastic layer having a Young's modulus smaller than that of said organic polymer film.

25. A transparent touch panel comprising two transparent electrode substrates each having on at least one surface thereof a transparent electroconductive layer, the two transparent electrode substrates being disposed such that the transparent electroconductive layers face each other, wherein at least one transparent electrode substrate is the transparent electroconductive laminate claimed in any one of claims 1 to 24.

26. The transparent touch panel as claimed in claim 25, wherein a movable electrode substrate and a fixed electrode substrate both are said transparent electroconductive laminate.

Fig.1A

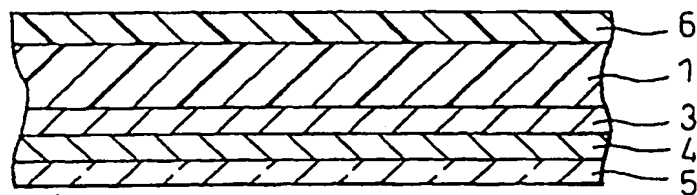


Fig.1B

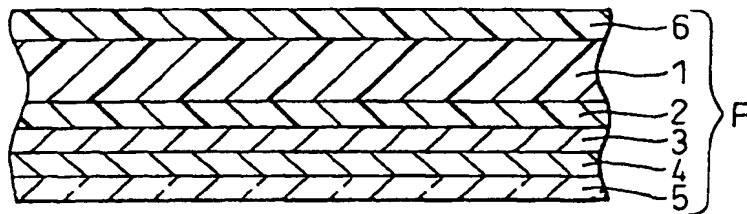


Fig.2

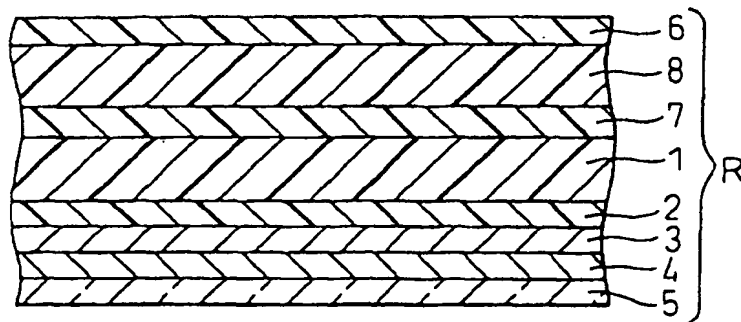


Fig.3

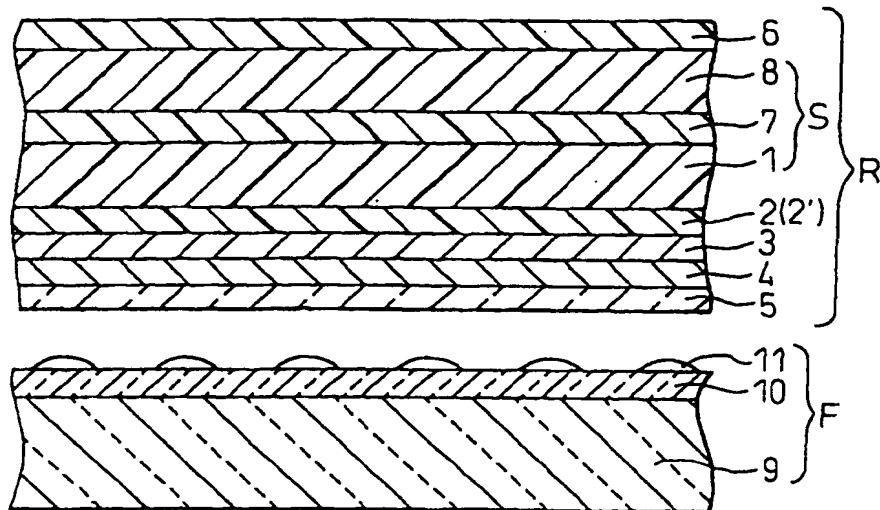


Fig.4

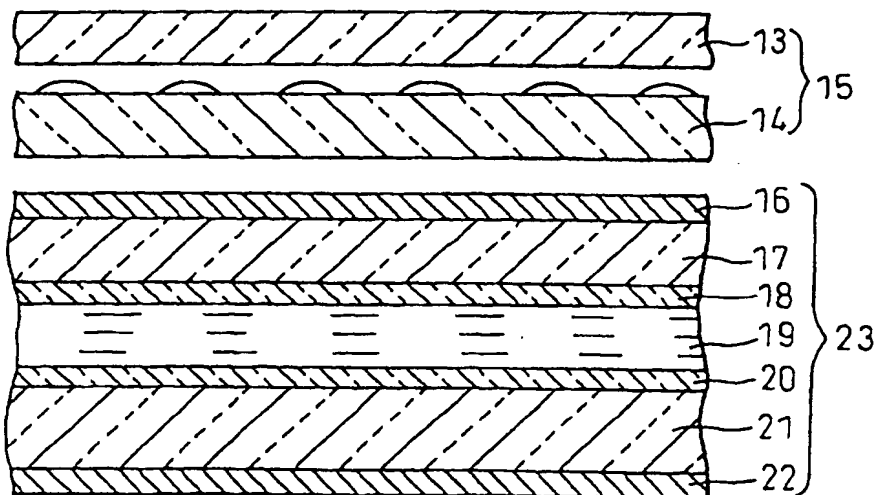


Fig. 5

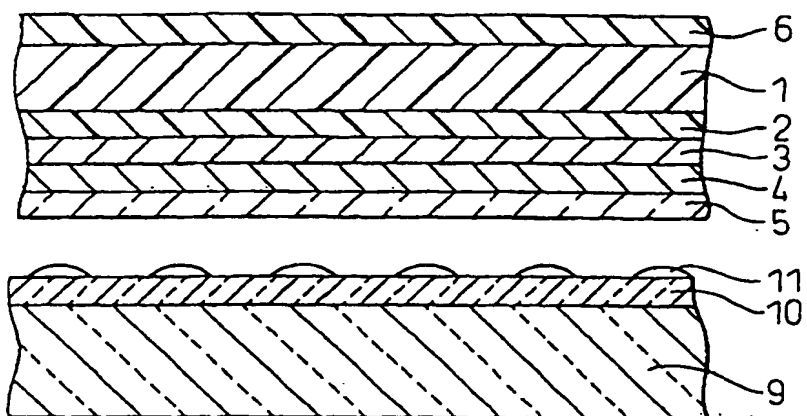
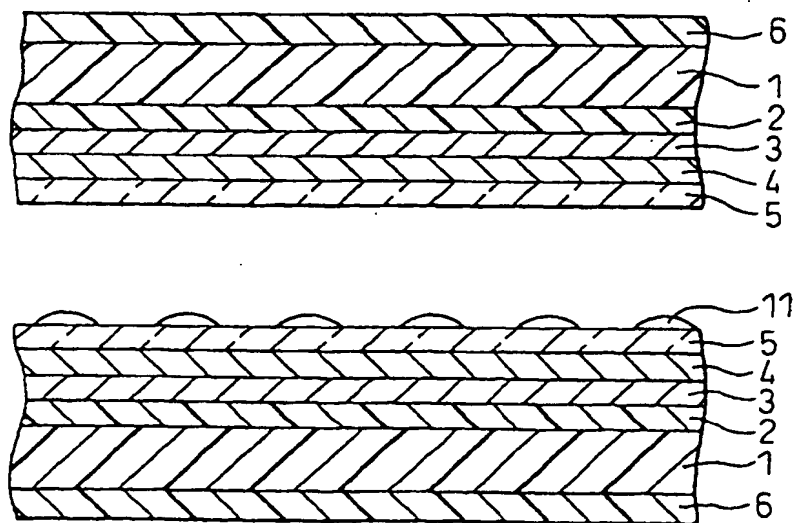


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B32B9/00, H01B5/14 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B32B1/00-35/00, H01B5/00-5/16, C09D1/00-201/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/63924 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Nidek Co., Ltd.), 26 October, 2000 (26.10.00), All references (Family: none)	1-26
Y	JP 8-216327 A (Teijin Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), All references (Family: none)	1-26
Y	JP 6-222352 A (Nitto Denko Corp.), 12 August, 1994 (12.08.94), All references (Family: none)	1-26
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 November, 2002 (29.11.02)		Date of mailing of the international search report 17 December, 2002 (17.12.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08949

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-218864 A (Nitto Denko Corp.), 09 August, 1994 (09.08.94), All references (Family: none)	1-26
Y	JP 2001-164119 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), All references (Family: none)	1-26
Y	JP 2001-49131 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), All references (Family: none)	1-26
E, X	JP 2002-326301 A (Nitto Denko Corp.), 12 November, 2002 (12.11.02), All references (Family: none)	1-9, 11-15, 25, 26

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-234817

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B32B 7/02

B32B 27/06

B32B 27/40

(21)Application number : 08-105144

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 25.04.1996

(72)Inventor : FUJISHIMA HIROYUKI
IGARASHI SATOSHI
TAMURA YUUJI

(30)Priority

Priority number : 07336666

Priority date : 25.12.1995

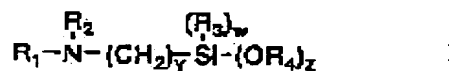
Priority country : JP

(54) LAYERED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain scratch resistance and solvent resistance by layering, on a metallic oxide layer, a protective layer formed of a radiation setting resin which contains an acrylic isocyanate through an intermediate layer consisting of a polymer to be generated by hydrolysis of an organic silicon compound.

SOLUTION: A metallic oxide layer is provided on at least one face of a plastic film, on which a protective layer consisting of a radiation setting resin resin having an acrylic isocyanate is layered through an intermediate layer of a polymer generated by hydrolysis of an organic silicon compound shown in the formula I. In the formula I, R1 represents a hydrogen atom, a phenyl group, a 1-4C alkyl group or a group to be expressed by the formula II, R2 represents a hydrogen atom or a 1-4C alkyl group, R3 and R4 respectively represent a 1-4C alkyl group independently. (y) is an integer of 1-12, (w) is an integer of 0-2, and (z) is an integer of 1-3, wherein w+z=3. In the formula II, (x) represents an integer of 1-12, R5 and R6 respectively represent a hydrogen atom or a 1-4C alkyl group independently.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 3 4 8 1 7

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 9 月 9 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 9/00			B32B 9/00	A
7/02	104		7/02	104
27/06			27/06	
27/40			27/40	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 1 0 5 1 4 4

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 4 月 2 5 日

(31) 優先権主張番号 特願平 7 - 3 3 6 6 6 6

(32) 優先日 平 7 (1995) 1 2 月 2 5 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 0 1
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

(72) 発明者 藤島 博行
東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人
株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 五十嵐 聡
東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人
株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 田村 優次
東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人
株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 耐スクラッチ性や、酸、アルカリ、および有機溶剤に対する耐溶剤性が付与された、さらに湿熱耐久密着性に優れた、湿度に依存しないガスバリア性能を有する積層フィルム。

【解決手段】 プラスチックフィルム少なくとも片面に金属酸化物層が設けられた積層フィルムにおいて、金属酸化物層上に特定の有機ケイ素化合物の加水分解により生成された重合体からなる中間層を介して、アクリルイソシアネートを含む放射線硬化樹脂からなる保護層が積層されていることを特徴とする積層フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルムの少なくとも片面に金属酸化物層を設けた積層フィルムにおいて、金属酸化物層上に下記一般式(1)の有機ケイ素化合物の加水分解により生成された重合体からなるアンカーコートを紹介して、アクリルイソシアネートを含有した放射線硬化樹脂からなる保護層が積層されていることを特徴とする積層フィルム。

【化1】



(式中、 R_1 は水素原子、フェニル基、炭素原子数1～4のアルキル基または下記一般式(2)で表される基を、 R_2 は水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基を、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基を、 y は1～12の整数を、 w は0または1～2の整数を、 z は1～3の整数をそれぞれ表し、 $w+z=3$ である。

【化2】



ここで上式の x は1～12の整数を、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素原子、または炭素原子数1～4のアルキル基である。)

【請求項2】 前記放射線硬化樹脂が、1分子中にアクリル基を2つ以上有する脂肪族系の多官能アクリル樹脂を、樹脂分の50重量%以上有するアクリル系の放射線硬化樹脂である請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】 前記放射線硬化樹脂組成中のアクリルイソシアネートの含有量が、樹脂分に対して5～20重量%の範囲である請求項1または請求項2に記載の積層フィルム。

【請求項4】 前記プラスチックフィルムが光学等方性の透明なプラスチックフィルムであり、該プラスチックフィルムの放射線硬化樹脂の保護層が積層された面とは反対面上にガスバリア層、耐溶剤層が積層され、さらに少なくともどちらか一方の最外層に透明導電層が設けられた請求項1から請求項3のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項5】 前記ガスバリア層が有機樹脂層である請求項4に記載の積層フィルム。

【請求項6】 前記ガスバリア層がポリビニルアルコール樹脂からなり、そのプラスチックフィルムとの間にフェノキシ系硬化樹脂からなるアンカーコート層が設けられている請求項5に記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、包装材料や液晶表示パネル等の表示パネル材料に使用されている高ガスバリア性の積層フィルムに関するものである。さらに詳し

くはガスバリア層に金属酸化物膜を用いた積層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 耐透気性、及び耐水蒸気透過性(以後“ガスバリア性”と総称する)を改善した積層フィルムが特開昭49-41469号公報や、特開昭61-41122号公報、特開平3-9323号公報等に記載されている。特開昭61-41122号公報、特開平3-9323号公報等には、ガスバリア性を付与するためのガスバリア層としてポリビニルアルコール系樹脂を積層したものが開示されている。また、特開昭49-41469号公報等には、ガスバリア層として金属酸化物を設けた積層フィルムが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ガスバリア層としてポリビニルアルコール系樹脂のみを積層した積層フィルムでは、50%RH以下の低湿度でのガスバリア性には優れているものの、それよりも高い湿度例えば90%RHでのガスバリア性に劣るという欠点がある。また、ポリビニルアルコール系樹脂層が最外層に設けられた場合、水系溶液に容易に侵されるという問題もある。この他、有機系のガスバリア層材料として、ポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニリデン等があるが、取り扱い性、環境問題の観点から好まれない。

【0004】 一方、ガスバリア層として金属酸化物を設けた積層フィルムでは、湿度にほとんど依存しないガスバリア性が得られるが、このような金属酸化物、特に生産性が良好で好適に使用される酸化ケイ素が最外層にある場合、酸、およびアルカリ水溶液で容易に浸食してしまうという欠点がある。あるいはスクラッチ等の傷によって性能が損なわれるという欠点がある。また、酸化ケイ素層は膜厚を厚くすると機械特性すなわち、わずかな屈曲でガスバリア性が低下するため、通常その膜厚は100nm程度とされる。このような薄い膜では基板フィルムとして有機溶剤に侵されやすいプラスチックフィルムを用いた場合、積層フィルム自体が容易に浸食してしまう。

【0005】 上記の通り、金属酸化物のガスバリア層は有機系のガスバリア層と比較して、そのガスバリア能が湿度に依存しないという特長を有している。この積層フィルムを用いた様々な応用において、この特長を最大限に利用するためには、スクラッチ等による傷つきの防止、及び前記のような酸、アルカリ、有機溶剤に耐え得る溶剤性を付与する必要がある。

【0006】 例えば、スクラッチにより膜に傷が生じたり、悪い場合には膜が割れてしまうと、作業性の低下、ガスバリア性の劣化、透明性の低下につながってしまう。また、食品、産業資材用の包装材料用途では、たとえそれが優れたガスバリア能を保持していても、積層フィルム自体の耐酸、アルカリ性に問題が存在すると内容

物や積層フィルムが使われる環境の pH により、包装材料の使用範囲が著しく限定されてしまう。さらに、高度なガスバリア能が要求されている液晶表示パネル等の表示パネルの透明電極用途にこの積層フィルムを採用するためには、液晶セル作製工程での有機溶剤洗浄や、配向膜形成時に必要な有機溶剤に対する高い耐有機溶剤性が要求される。このように従来のガスバリア性の積層フィルムに耐スクラッチ、耐溶剤性を付与させる必要がある。

【 0 0 0 7 】ところで、積層フィルムに耐スクラッチ、耐溶剤性を付与する方法としては、保護層を設ける方法が最も簡潔な方法であるが、この場合、期待通りの効果を得るにはフィルム各層間の密着性が重要な必要特性となる。特に過酷な使用条件を有する、例えば液晶表示パネル等の表示パネルの透明電極用途等では、高温高湿度雰囲気下での耐久性に優れた密着性（以後“湿熱耐久密着性”と総称する）が要求される。

【 0 0 0 8 】本発明は以上のような要求に鑑みてなされたものであり、耐スクラッチ性や、酸、アルカリ、および有機溶剤に対する耐溶剤性が付与された、さらに湿熱耐久密着性に優れた、湿度に依存しないガスバリア性能を有する積層フィルムを第 1 の目的とし、液晶表示パネル等の表示パネルの透明電極用途の基板に用いることができる、光学特性に優れ、且つ高度のガスバリア性と耐溶剤性を有する信頼性の高いプラスチックフィルムを基板とした積層フィルムを第 2 の目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】本発明は、プラスチックフィルムの少なくとも片面に金属酸化物層を設けた積層フィルムにおいて、金属酸化物層上に下記一般式（1）の有機ケイ素化合物の加水分解により生成された重合体からなる中間層を介して、アクリルイソシアネートを含む放射線硬化樹脂からなる保護層が積層されていることを特徴とする積層フィルムである。

【 0 0 1 0 】

【化 3】



【 0 0 1 1 】なお、上式において、 R_1 は水素原子、フェニル基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基または下記一般式（2）で表される基を、 R_2 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を、 R_4 および R_5 はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を、 y は 1 ～ 12 の整数を、 w は 0 または 1 ～ 2 の整数を、 z は 1 ～ 3 の整数をそれぞれ表し、 $w + z = 3$ である。

【 0 0 1 2 】

【化 4】



【 0 0 1 3 】この式（2）において、 x は 1 ～ 12 の整

数を、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素原子、または炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基である。

【 0 0 1 4 】なお、上記本発明の積層フィルムにおいて、プラスチックフィルムを光学等方性の透明プラスチックフィルムとし、放射線硬化樹脂層が積層された面とは反対面上にガスバリア層、耐溶剤層を設け、さらに少なくともどちらか一方の最外層に透明導電層を設けることにより、液晶表示パネル用の透明電極等に好適な光学特性に優れ、且つ高度のガスバリア性と耐溶剤性を有する透明導電性の積層フィルムを作製することができる。

【 0 0 1 5 】以下、本発明の詳細を説明する。本発明で用いられるプラスチックフィルムは特に限定されるものではないが、作製された積層フィルムの使用目的、環境における種々の要求特性、または生産コスト等のバランスによって決定される。得られる積層フィルムは高いガスバリア性が要求されている包装材料や、特に液晶表示パネル等の表示パネルの透明電極用途となる透明導電フィルムとして用いられる。包装材料用途の場合のプラスチックフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィン、これらポリオレフィンを不飽和エチレン性カルボン酸等で変性して得られる変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS 樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル等の各種樹脂が挙げられる。

【 0 0 1 6 】また、液晶表示パネル用透明電極用途の場合のプラスチックフィルムとしては、後述するように透明性、平滑性、平面性等の要求特性が高く、かなり材料が限定される。そのような要求を満たす材料としてはポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等の非晶性高分子材料が挙げられるが、光学特性、熱特性の点から、ポリカーボネートまたはポリアリレートが特に好ましく用いられる。

【 0 0 1 7 】本発明のガスバリア層として用いる金属酸化物層は、その材料としては酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等が挙げられ、公知のスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ CVD 法等により製造できる。生産性、光学特性、表面平滑性、機械特性、膜応力、ガスバリア性等の点から、膜厚は 5 ～ 100 nm の範囲が好ましく、材料として平均組成を化学式 SiO_x で表した時の x が 1.5 ～ 2 の酸化ケイ素が好ましい。膜厚が 5 nm 以下では作製した膜のピンホールが多くガスバリア性が十分でなくなる。また、膜厚が 100 nm よりも厚いと屈曲時に容易に膜が割れてしまうということが多発してしまい、作業性の低下、ガスバリア性の劣化、透明性の低下の原因となる。酸化ケイ素を用いる場合、透明性の観点から化学式 SiO_x の x が 1.5 未満では例えば 5 nm 程度の膜厚でも透明性が悪く、波長が 400 nm での光透過率の高いものが得られにくく、また機械特性も低下するので、 x は

1. 5以上が好ましい。液晶表示パネル等の光学用途では、透明性は波長550nmでの光透過率が80%以上、かつ、ヘイズ値が1%以下であることが好ましい。

【0018】ここで、光透過率は市販の可視分光光度計を用いて測定した、平行光線での透過率であり、ヘイズ値は日本電色製COH-300Aを用いて測定したときの値である。SiO_xのXの値は、X線光電子分光法、X線マイクロ分光法、オージェ電子分光法、ラザフォード後方散乱法等の公知の技術により測定できる。

【0019】ガスバリア性は、酸素と水蒸気の透過性を測定することによって評価し、酸素透過度が10cc/(平方メートル・日・atm)以下、ならびに水蒸気透過度が10g/(平方メートル・日・atm)以下の場合にガスバリア性が良好と判断する。

【0020】次に、この様な金属酸化物層の上に設ける、耐スクラッチ性、耐溶剤性を改良する保護層について説明する。一般に積層フィルムにおいて、耐スクラッチ性や、耐酸、アルカリ性は勿論のこと、有機溶剤に対しても高い耐溶剤性を付与させる方法としては、フェノキシ系、エポキシ系等の熱硬化樹脂や放射線硬化樹脂等の有機樹脂を湿式コーティング法を用いて積層する方法がある。

【0021】しかしながら、コーティング液塗工時に金属酸化物上で極度に弾いてしまうものも多く、たとえ弾きのない良好な膜を形成できても初期密着性が全くないものや、初期には良好な密着性を示すものであっても、耐久試験特に60℃、90%RHで100時間、さらに厳しくは250時間の湿熱耐久性試験後には安定した密着性が得られない、悪い場合には自然に剥離して積層膜が浮いてくるものさえあることがわかった。使用する目的、環境に応じて積層フィルムに要求される耐久密着性は種々異なるが、耐久性に対する要求は強まっており、例えば、夏場の車内等、過酷な条件での使用環境を強いられる液晶表示パネル用電極用途では、60℃、90%RHの環境下で250時間程度の湿熱耐久密着性が要求される。

【0022】我々はこの金属酸化物上における有機樹脂層の密着性について、湿熱耐久試験後も良好に密着させるという観点で鋭意検討した結果、少なくとも金属酸化物層の直上に下記一般式(1)の有機ケイ素化合物の加水分解により生成された重合体からなる中間層を設け、その上に、アクリルイソシアネートを含有した放射線硬化樹脂からなる保護層をコーティング法を用いて積層することにより、良好な湿熱耐久密着性が得られることを見いだした。

【0023】

【化5】

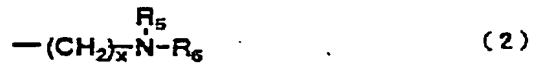


【0024】なお、上式において、R₁は水素原子、フ

エニル基、炭素原子数1~4のアルキル基または下記一般式(2)で表される基を、R₂は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を、R₃およびR₄はそれぞれ独立に炭素原子数1~4のアルキル基を、yは1~12の整数を、wは0または1~2の整数を、zは1~3の整数をそれぞれ表し、w+z=3である。

【0025】

【化6】



【0026】この式(2)において、xは1~12の整数を、R₅、R₆はそれぞれ独立に水素原子、または炭素原子数1~4のアルキル基である。

【0027】中間層の膜厚は10~100nm、より好ましくは20~50nmである。10nmよりも薄い場合、連続した薄膜層が得られにくく、また、100nmよりも厚い場合、光学的に透明性が低下してしまう上、密着性評価試験の時に膜自体の脆性破壊が発生し、密着性向上効果が逆に悪くなる。

【0028】また、保護層の放射線硬化樹脂に混合されるアクリルイソシアネートの含有量は、5~20重量%の範囲が好ましい。この含有量が5重量%未満のときは、60℃、90%RHの雰囲気下での湿熱耐久密着性が低下し、十分なものを得るのが難しくなる。逆に含有量が20重量%を越えた場合は十分な湿熱耐久密着性が得られるものの、今度は耐アルカリ性が低下する。なお、放射線硬化樹脂の代わりに、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を用いた場合も十分な湿熱耐久密着性を確保することが困難であった。

【0029】放射線硬化樹脂は、熱硬化樹脂の場合に良好な耐溶剤性を発現させるために必要な後熱処理を行う必要がなく、生産性の面からも好適である。ここで用いられる放射線硬化樹脂とは電子線、紫外線等の放射線の照射により硬化する樹脂であれば限定されず、公知の紫外線硬化樹脂等が適用できる。具体的には分子あるいは単位構造内にアクリロイル基、メタクロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を含む樹脂等が挙げられる。これらの中でも、特に硬化速度が速いという点と硬化後さらには耐久試験後も透明性を示すという点で、1分子中にアクリル基を2つ以上有する脂肪族系の多官能アクリル樹脂を、硬化後の固形分濃度で少なくとも50重量%以上有するアクリル系の放射線硬化樹脂が好ましい。この中でも、繰返し単位が3以上のエーテル縮合体で、下記一般式(3)で示される環状エーテル部を有するアクリル系の放射線硬化樹脂が好ましい。

【0030】

【化7】



【 0 0 3 1 】このようなアクリル系放射線硬化樹脂を紫外線で硬化する場合には、公知の反応開始剤を適量添加することで達成できる。かかる反応開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルフォリノプロパン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸等のベンゾフェノン系化合物、チオキサソソ、2、4-ジクロロチオキサソソ等のチオキサソソ系化合物等が挙げられる。また、より一層硬化性を向上するために、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の公知の反応開始助剤を適量添加することも効果的である。

【 0 0 3 2 】また、放射線硬化樹脂に含ませるアクリルイソシアネートとは、下記一般式(4)で示される、同一分子中に放射線に活性なアクリル基と、アミノ基、水酸基等の反応性官能基に対して反応活性なイソシアネート基を含有している化合物である。

【 0 0 3 3 】

【化 8】



【 0 0 3 4 】ここで、式(4)中のRは特に限定されないが、構造的にも単純なアルキル基、アルキルオキシ基のものが一般にアクリルイソシアネートとして各材料に使用されている。これらの内、それぞれ充分な湿熱耐久密着性を発現させるアクリルイソシアネート量を添加したときに、放射線硬化樹脂の硬化速度を低下させないという理由より、炭素原子数が、アルキル基では6、アルキルオキシ基では4以下のものが本発明では特に好ましく用いられる。

【 0 0 3 5 】以上の本発明により、耐スクラッチ性や、酸、アルカリ、および有機溶剤に対する耐溶剤性が付与された、さらに湿熱耐久密着性に優れた、湿度に依存しないガスバリア性能を有する積層フィルムが得られる。前述したように、この積層フィルムの用途としては、包装材料や、液晶表示パネル等の表示パネルの透明電極用途となる透明導電フィルム等があるが、光学特性、耐有機溶剤性等の観点から、特に液晶表示パネル用透明電極用途として好ましく用いられる。

【 0 0 3 6 】液晶表示パネル用透明電極用途として用いるためには、上記積層フィルムのプラスチックフィルムにかなりの制約が発生する。すなわち、液晶表示パネル用透明電極に用いる場合には、プラスチックフィルムに、高い平滑性、平面性、透明性が必要とされる。すなわち、プラスチックフィルム自体の透明性が低い場合

や、複屈折がある場合も、表示の着色、コントラストの低下等、ディスプレイの表示品位を低下させることになる。また、平滑性、平面性が低い場合、液晶層のギャップが均一でなくなる上、液晶配向にムラが生じたり、プラスチックフィルム自体も光学的なムラが発生するために、表示ムラが生じる上、均一な電圧透過率特性を示さなくなる。

【 0 0 3 7 】上述の問題のない平滑性、平面性、透明性を有するプラスチックフィルムは、ポリカーボネート等の非晶性透明樹脂を溶剤に溶解し、溶液流延法によって製膜することによって得られる。具体的には、膜厚が70~200μmで、リターデーション値が20nm以下、かつ、遅相軸のばらつきが±15度以下の光学等方性を有し、表面粗さがRaで数nm程度以下という平滑性の優れた表面をもつプラスチックフィルムを得ることができる。

【 0 0 3 8 】なお、ここで述べるリターデーション値は公知の複屈折の差Δnと膜厚dの積Δn・dであり、可視光線の範囲のある波長での測定値であることが必要であり、一般的に高分子は屈折率の波長分散特性を有しているので、代表値として、590nmの測定値とする。また遅相軸のばらつき角度は同一の波長で測定するが、リターデーション値および遅相軸の角度はよく知られている複屈折率測定装置で測定することができる。本発明では、日本分光製の多波長複屈折率測定装置M-150を用いた。

【 0 0 3 9 】また、表面粗さのRaは、本発明では、位相シフト干渉法を測定原理に用いているWYKO社(WYKO CORPORATION)製TOPO-3Dを用い、40倍の倍率でフィルム表面上の辺の長さが256μmの正方形の面を1μmの間隔で測定したときに得られる中心線平均粗さRaである。

【 0 0 4 0 】こうして得られた光学等方性のプラスチックフィルムを用いて、前述の積層フィルムを作製し、さらに液晶表示パネル用透明電極用途として必要な機能層を積層することにより、該用途に好適な透明導電性の積層フィルムを得ることができる。すなわち、前述の積層フィルムの放射線硬化樹脂からなる保護層の積層面とは反対面上にガスバリア層、耐溶剤層を必要に応じてアンカー層を介して設け、その少なくともどちらか一方の最外層に透明導電層を設けることにより目的の透明導電性の積層フィルムを作製することができる。

【 0 0 4 1 】ここで、ガスバリア層としては、低湿度でのガスバリア性に優れた有機バリア層、具体的に公知のポリビニルアルコール樹脂が好ましく適用される。そして、このアンカー層として、フェノキシ樹脂がポリカーボネートフィルム等との接着性の面で好ましく用いられる。耐溶剤層としては、前述の保護層に用いた放射線硬化樹脂も適用できるが、その他フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂も適用できる。透明導電層には

各種の金属、金属酸化物の透明な薄膜が適用できるが、ITO膜として周知のインジウム・錫酸化物が透明性、導電性、膜の機械特性等の面から好ましく適用できる。以下、本発明の実施例を説明する。

【 0 0 4 2 】

【発明の実施の形態】以下の各実施例、比較例記載の各種試験の評価は以下の要領にて行った。耐溶剤性の評価は耐有機溶剤性、耐アルカリ水溶性性、耐酸水溶性性である。この評価は、この積層フィルムの主用途の一つとなり得るものの中で最も条件の厳しいと思われる液晶表示パネル用電極基板の評価に従って、以下のように行った。

【 0 0 4 3 】耐有機溶剤性については、液晶配向膜前駆材料の溶剤では代表的なN-メチルピロリドンに放射線硬化樹脂の保護層の形成された側のサンプル面に数滴滴下し、50℃で3分放置後の白濁、膨潤、溶解等の外観の変化を目視にて観察することによって行い、変化が確認されない場合に耐溶剤性を有すると評価した。

【 0 0 4 4 】耐アルカリ水溶性性については、透明電極層をパターンニング後に透明電極層上に形成されたレジスト膜を溶解する際に用いられる3.5重量%NaOH水溶液にサンプルを25℃で10分間浸漬し、その後流水にて充分洗浄を行った後に乾燥させ、外観を目視にて観察することによって行い、変化が確認されない場合に耐溶剤性を有すると評価した。

【 0 0 4 5 】耐酸水溶性性については、透明電極層をパターンニングする際に用いるエッチング液(3.5重量%塩化第2鉄水溶液、3.5重量%塩酸、水を1:1:10の重量割合で混合したもの)に25℃で10分間浸漬し、その後流水にて充分洗浄を行った後に乾燥させ、外観を目視にて観察することによって行い、変化が確認されない場合に耐溶剤性を有すると評価した。

【 0 0 4 6 】湿熱耐久密着性は、サンプルを60℃、90%RHの雰囲気下に放置し、各経時時間毎の密着性を調べることににより評価した。なお、密着性はJIS規格K5400に従って、基盤目テスト(基盤目テプ法)を行い、剥がれの生じていない昇目の残存率を調べ、残存率100%の時に密着性が良好であると評価した。

【 0 0 4 7 】ガスバリア性は、酸素と水蒸気の透過性を測定することによって評価した。酸素透過度はモダンコントロールズ社(MODERN CONTROLS, INC.)社製オキシトラン2/20MLを用い、30℃、50%RHの低湿度環境下と30℃、90%RHの高湿度下で測定した。また、水蒸気透過度はモダンコントロールズ社製パーマトランW1Aを用い、40℃、90%RHの加湿条件下で測定した。

【 0 0 4 8 】耐スクラッチ性は、#0000のスチールウールに1平方センチメートルあたり0.1kgの荷重をかけて積層フィルム表面を10往復した後の、スチールウール往復方向の1センチメートル幅あたりの傷の発

生本数を調べ、5本/cm以内であれば耐スクラッチ性が良好と評価した。以下本発明の実施例、比較例を説明する。なお、実施例および比較例記載中に部とあるのは重量部を意味する。

【 0 0 4 9 】(実施例1)膜厚125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製HSL)の片面に、金属酸化物層としてSiO₂小片を6.7mPaの真空中で加熱蒸着し、厚さ50nmのSiO_x層を形成した。このときXはおよそ1.7であった。次にこの金属酸化物層の上に下記の式(5)で表される化合物の加水分解により生成した、平均5量体会合物である有機ケイ素化合物を1.4部、ブタノール48.6部、イソプロパノール50部混合した溶液を、バーコーターでコーティングし、120℃で1分間乾燥して、中間層を形成した。中間層の乾燥後の膜厚は50nmであった。

【 0 0 5 0 】

【化9】



【 0 0 5 1 】さらにこの上に保護層の放射線硬化樹脂層を以下のように設けた。放射線硬化樹脂層は、アクリルイソシアネートを含有した紫外線硬化樹脂として、主剤としてポリペンタエリスリトールのアクリル酸エステル82部とアクリルイソシアネート(岡村製油(株)製)5部、反応性希釈剤としてテトラヒドロフルフリルアクリレート(共栄化学(株)製THF-A)12部、および光反応開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー(株)製イルガキュア184)6部、レベリング剤としてシリコンオイル(東レ・ダウコーニングシリコン(株)製SH28PA)0.1部を混合した溶液を用い、この溶液をマイヤーバーを用いて中間層上にコーティングした後、160W/cmの高圧水銀灯を用いて約700mJ/cm²の積算光量にて紫外線硬化することで形成した。得られた保護層の膜厚は4μmであった。

【 0 0 5 2 】この積層フィルムの酸素透過度は30℃、50%RHで3cc/(平方メートル・日・atm)、30℃、90%RHで3cc/(平方メートル・日・atm)であった。水蒸気透過度は40℃、90%RHで3g/(平方メートル・日・atm)であった。耐溶剤性を評価したところ、フィルムには何ら変化は認められなかった。また、湿熱耐久密着性試験では500時間経過後でも外観上の変化もなく、各層間の剥離は全く認められなかった。さらに、耐スクラッチ性も良好であった。このように、得られた積層フィルムは、高ガスバリア性、耐スクラッチ性、耐溶剤性を保持し、かつ高温、高湿度条件下での湿熱耐久密着性に優れたものであった。

【 0 0 5 3 】(実施例2)実施例1において、保護層の紫外線硬化樹脂のアクリルイソシアネートの添加量を23部としたこと以外は、実施例1と全く同様にして、同

構成の積層フィルムを作製した。この積層フィルムのガスバリア性、耐溶剤性、湿熱耐久密着性及び耐スクラッチ性を評価を行った。結果は、いずれの特性も実施例 1 とほぼ同じの良好なものであった。

【 0 0 5 4 】〔実施例 3〕ビスフェノール成分がビスフェノール A のみからなる平均分子量 3 7, 0 0 0 のポリカーボネート樹脂を用いて溶液流延法により以下のようにポリカーボネートフィルムを製膜した。

【 0 0 5 5 】該ポリカーボネート樹脂を溶媒のメチレンクロライドに濃度 2 0 重量%に溶解し、得られた溶液をダイコーティング法により厚さ 1 7 5 μm のポリエステルフィルム上に流延して製膜した。乾燥工程で残留溶媒濃度を 1 3 重量%になるまで蒸発除去した後に、ポリエステルフィルムからポリカーボネートフィルムを剥離した。得られたポリカーボネートフィルムを温度 1 2 0 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥炉中で、縦横の張力をバランスさせながら、残留溶媒濃度が 0 . 0 8 重量%になるまで乾燥した。得られたポリカーボネートフィルムは、厚みが 1 0 2 μm で、表面性に優れ、5 9 0 nm におけるリターデーション値が軸方向で 8 ± 2 nm、遅相軸のばらつきは MD 方向を中心にして ± 8 度以内であった。

【 0 0 5 6 】このポリカーボネートフィルムの片面に実施例 1 と同様にして実施例 1 と同じ金属酸化物層および放射線硬化樹脂層を設け、実施例 1 と同じ積層構成の片面積層の積層フィルムを作成した。

【 0 0 5 7 】更に、この得られた片面積層の積層フィルムの上述の放射線硬化樹脂層の積層面とは反対側の面上に、アンカーコート層、ガスバリア層、耐溶剤層を以下のように積層した。アンカーコート層は、フェノキシ系硬化樹脂層とした。具体的にはフェノキシ樹脂（東都化成（株）製フェノトート Y P - 5 0 ） 2 0 部に溶媒のメチルエチルケトン 5 0 部、2 - エトキシエチルアセテート 3 0 部を混合した後、これに硬化剤のイソシアネート成分として武田薬品工業（株）製 A 3 （固形分濃度 7 5 重量%） 2 0 部を混合した溶液を積層フィルムの前記面上にマイヤーバーを用いてコーティングし、1 3 0 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分熱処理して膜厚 2 μm のアンカーコート層を形成した。

【 0 0 5 8 】ガスバリア層はポリビニルアルコール系樹脂層とした。具体的にはポリビニルアルコール（（株）クラレ製 P V A - 1 1 7 ） 1 0 部と水 9 0 部を加熱混合したものを用い、該アンカーコート層上にマイヤーバーを用いてコーティングし、1 3 0 $^{\circ}\text{C}$ で 3 0 分の熱処理をして膜厚 5 μm のガスバリア層を形成した。

【 0 0 5 9 】耐溶剤層はフェノキシ系硬化樹脂層とした。具体的にはフェノキシ樹脂（東都化成（株）製フェノトート Y P - 5 0 ） 4 0 部に溶媒のメチルエチルケトン 4 0 部、2 - エトキシエチルアセテート 2 0 部を混合した後、これに硬化剤のイソシアネート成分として武田薬品工業（株）製 A 3 （固形分濃度 7 5 重量%） 4 0 部

を混合した溶液を用い、該ガスバリア層上にマイヤーバーを用いてコーティングし、8 0 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分、次いで 1 3 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 5 分の熱処理をして膜厚 8 μm の耐溶剤層を形成した。

【 0 0 6 0 】さらに、以上で得られた両面積層の積層フィルムの放射線硬化樹脂層上に透明導電層としてインジウム - 錫酸化物膜を以下のようにスパッタリング法により形成した。スパッタリングターゲットには、組成が重量比でインジウム：錫 = 9 0 : 1 0、充填密度が 9 0 % のインジウム - 錫酸化物ターゲットを用いた。そして、連続スパッタ装置に上記の両面積層の積層フィルムをセットし、1 . 3 m P a の圧力まで排気した後、A r : O : = 9 8 . 5 : 1 . 5 の体積混合比の混合ガスを導入し、雰囲気圧力を 0 . 2 7 P a にした。そしてフィルム温度を 5 0 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、投入電力密度 1 W / cm^2 で D C スパッタリングを行い、膜厚 1 3 0 nm のインジウム - 錫酸化物膜を形成した。

【 0 0 6 1 】その結果得られた透明導電層のインジウム - 錫酸化物膜は、結晶粒の存在割合が後述する面積比で 0 % であり、非結晶性であった。また、表面電気抵抗値が 4 0 Ω / \square であった。ここで、インジウム - 錫酸化物膜の結晶性、非結晶性は以下のように定義している。すなわち、成膜したインジウム - 錫酸化物膜の表面を透過型電子顕微鏡で観察した時に、非晶質の表面に高々 1 0 0 nm 程度の大きさの微結晶粒が点在しているのが観察されるが、所定の単位面積表面におけるこの微結晶粒の占める面積割合が 2 0 % 以下の場合を非結晶性と定義する。また表面電気抵抗の Ω / \square は、周知の通り単位正方形の対向辺に電極を配置して測定した測定値である。

【 0 0 6 2 】以上で得られた透明導電フィルムのガスバリア性、耐溶剤性等の諸特性を評価した。この透明導電フィルムの酸素透過度は 3 0 $^{\circ}\text{C}$ 、5 0 % R H で 0 . 0 1 $\text{cc} / (\text{平方メートル} \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ 、3 0 $^{\circ}\text{C}$ 、9 0 % R H で 3 $\text{cc} / (\text{平方メートル} \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ であった。水蒸気透過度は 4 0 $^{\circ}\text{C}$ 、9 0 % R H で 3 $\text{g} / (\text{平方メートル} \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ であった。耐溶剤性を評価したところ、透明導電フィルムには何ら変化は観られなかった。また、湿熱耐久密着性試験では 5 0 0 時間経過後でも外観上の変化もなく、各層間の剥離は全く観られなかった。さらに、耐スクラッチ性も良好であった。以上、本発明の積層構成の積層フィルムを基板フィルムに用いることにより、高温、高湿度条件下での耐久密着性、ガスバリア性に優れ、耐溶剤性も十分な金属酸化物層を有する透明導電フィルムが得られることが確認された。

【 0 0 6 3 】〔比較例 1〕実施例 1 において、有機ケイ素化合物の中間層を省略した以外は実施例 1 と同じ構成の積層フィルムを作製した。この積層フィルムの各層間の密着性を評価したところ、S i O x 層と紫外線硬化樹脂の保護層との層間で容易に剥離が生じた。結果として密着性に劣った積層フィルムであった。

【0064】〔比較例2〕実施例1において、保護層の紫外線硬化樹脂にアクリルイソシアネートを添加しないこと以外は実施例1と同様にして、同構成の積層フィルムを作製した。この積層フィルムの各層間の密着性を評価したところ、有機ケイ素化合物の中間層と紫外線硬化樹脂の保護層との層間で容易に剥離が生じた。結果として密着性に劣った積層フィルムであった。

【0065】〔比較例3〕実施例1において、保護層に放射線硬化樹脂層に代えて下記の熱硬化エポキシ樹脂層を用いた以外は、実施例1と同様にして同じ構成の積層フィルムを作製した。熱硬化エポキシ樹脂層は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製E0CN-104S）100部、メチルイソブチルケトン100部の混合溶液に、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸74部、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン5部を均一に混合した溶液をマイヤーバーを用いて中間層上にコーティングし、100℃で3分、次いで135℃で60分熱処理することによって、作製した。得られた積層フィルムの各層間の密着性を評価したところ、有機ケイ素化合物の中間層と熱硬化エポキシ樹脂層の保護層との層間で容易に剥離が生じた。結果として密着性に劣った積層フィルムであった。

【0066】〔比較例4〕実施例1において、保護層の紫外線硬化樹脂のアクリルイソシアネートの添加量を3部としたこと以外は実施例1と同様にして、同構成の積

層フィルムを作製した。この積層フィルムについて湿熱耐久密着性試験を行ったところ、100時間経過後にSiO₂層と紫外線硬化樹脂の保護層との層間で剥離が生じた。結果として密着性に劣った積層フィルムであった。

【0067】〔比較例5〕実施例1において、保護層の紫外線硬化樹脂のアクリルイソシアネートの添加量を30部としたこと以外は実施例1と同様にして、同構成の積層フィルムを作製した。この積層フィルムの耐溶剤性を評価したところ、耐アルカリ性試験において紫外線硬化樹脂の保護層に若干の白化が生じた。結果として耐溶剤性に劣った積層フィルムであった。

【0068】

【発明の効果】本発明により、湿熱雰囲気においても高度な耐久密着性、ガスバリア性を有した、耐スクラッチ性、耐溶剤性に優れた積層フィルムが得られる。この本発明の積層フィルムは、勿論そのままで包装材料等の用途へ適用できるものであるが、これを基板フィルムに用いて必要な機能層を積層することにより、高度の耐久性、ガスバリア性、耐溶剤性を有し、光学特性も十分な機能性フィルムが得られ、特にこれら特性に対する要求の厳しい液晶表示パネル等の透明電極用途にも適用できる、信頼性の高い透明導電フィルムをも実現するものである。このように、本発明は工業上大きな効果を奏するものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-216327

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B32B 7/02

G06F 3/03

H01B 5/14

(21)Application number : 07-055771

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 15.03.1995

(72)Inventor : MIKOSHIBA HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 06307609

Priority date : 12.12.1994

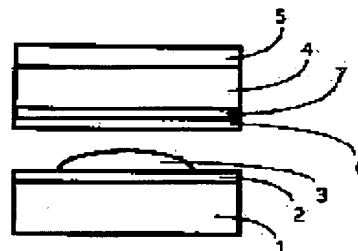
Priority country : JP

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE AND TRANSPARENT TABLET

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent an interference fringe to obtain a superior visibility by a method wherein in a transparent conductive laminate formed by providing a transparent conductive film on each substrate made of a transparent organic high molecular molded piece, one substrate surface with the transparent conductive film formed is roughened to have a specific range of center line average height.

CONSTITUTION: In a transparent tablet, upper and lower electrode substrates formed by providing transparent conductive films 2, 6 on substrates each made of a transparent organic high molecular molded piece are placed with the transparent conductive films 2, 6 opposed to each other. On one of the substrates, a roughened layer 7 is formed. The lower electrode substrate is formed by providing the transparent conductive film 2 and a dot spacer 3 on the substrate 1 made of a transparent organic high molecular molded piece. The upper electrode substrate is composed of a hard coat layer 5 on one surface of the substrate 4 of a transparent organic high molecular molded piece, the roughened layer 7 on the other surface thereof, and the transparent conductive film 6. The roughened layer 7 is roughened to have a center line average height of 0.05-0.40 μm by adjusting a mixing ratio of a thermosetting or ultraviolet curing resin and fine silica particles forming the roughened layer 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3510698
[Date of registration]	09.01.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 1 6 3 2 7

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 27 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 9/00			B32B 9/00	A
7/02	103		7/02	103
G06F 3/03	320		G06F 3/03	G
H01B 5/14			H01B 5/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 5 5 7 7 1
(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 3 月 15 日
(31) 優先権主張番号 特願平 6 - 3 0 7 6 0 9
(32) 優先日 平 6 (1994) 12 月 12 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

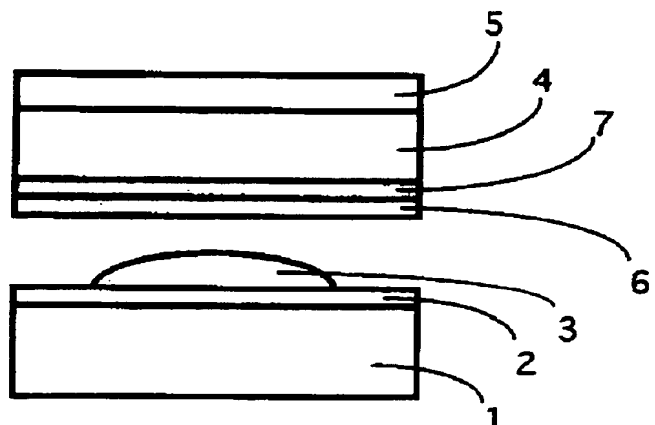
(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 0 1
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(72) 発明者 御子柴 均
東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人
株式会社東京研究センター内
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 透明導電性積層体および透明タブレット

(57) 【要約】

【目的】 干渉縞が防止できかつ視認性に優れた透明導電性積層体、そしてさらには透明タブレットを得る。

【構成】 透明有機高分子成形物よりなる基板上に透明導電膜を形成して構成された透明導電性積層体において、少なくとも一方の透明導電膜を形成した側の基板面が、中心面平均粗さ (S R a) が 0.05 ~ 0.40 μ m の範囲に粗面化されている。また透明タブレットとしては、少なくとも片面に透明導電膜が設けられた 2 枚の透明電極基板が、互いの透明導電膜同士が向かい合うように配置されて構成された透明タブレットにおいて、透明電極基板として本発明の透明導電性積層体を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明有機高分子成形物よりなる基板上に透明導電膜を形成して構成された透明導電性積層体において、少なくとも一方の透明導電膜を形成した側の基板面が、中心面平均粗さ (S R a) が $0.05 \sim 0.40 \mu\text{m}$ の範囲に粗面化されていることを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項 2】 基板面の粗面化が、基板上に粗面化層を形成することによってなされたものであって、かつ粗面化層は熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂にシリカ微粒子を混合した層からなることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性積層体。

【請求項 3】 粗面化された基板面上の透明導電膜との間に、主として酸化チタンおよび／または酸化ジルコニウムを含む層と、有機ケイ素化合物の加水分解により生成された層を、この順に設けたことを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項 4】 酸化チタンおよび／または酸化ジルコニウムを含む層の厚さが $20 \sim 60 \text{ nm}$ 、かつ有機ケイ素化合物の加水分解により生成された層の厚さが $20 \sim 60 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 3 記載の透明導電性積層体。

【請求項 5】 透明導電膜が、主として結晶質の酸化インジウムよりなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項 6】 少なくとも片面に透明導電膜が設けられた 2 枚の透明電極基板が、互いの透明導電膜同士が向かい合うように配置されて構成された透明タブレットにおいて、透明電極基板として請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の透明導電性積層体を用いたことを特徴とする透明タブレット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明導電性積層体およびこの透明導電性積層体を用いて得られる透明タブレットに関する。

【0002】

【従来の技術】 最近種々の機器にマイクロコンピュータが利用されるようになり、同機器には情報の入力部であるタブレット（タッチスイッチ、タッチパネル、フラットスイッチとも称される）と出力部であるディスプレイが搭載されている。タブレットとしては、従来の机上に置くタイプの他にディスプレイ上に取り付けられる透明タブレットがある。透明タブレットは、ディスプレイの表示画面を見ながらタブレット表面を指またはペン等で押すことにより入力できるため、入力操作が簡単であり、またディスプレイとタブレットを一体型にできるため省スペースにもなり、利用が増えつつある。

【0003】 透明タブレットは、少なくとも片面に透明導電膜が設けられた 2 枚の透明電極基板が互いの透明導

電膜同士が向かい合うように配置されてなり、透明電極基板に外力を加えた部分でのみ透明導電膜同士が接触してスイッチとして動作するものであり、例えばディスプレイ画面上のメニューの選択あるいは図形、手書き文字の入力等を行なうことができる。

【0004】 従来の透明タブレットの構成例を図 3 に示す。透明タブレットは、ガラス基板 1 の上面に透明導電膜 2、ドットスペーサ 3 を設けてなる下部電極基板、およびポリエステルフィルム 4 の上面にハードコート層 5、下面に透明導電膜 6 を設けてなる上部電極基板を、互いの透明導電膜同士が向かい合うように配置し、周囲で 2 枚の電極基板が貼り合わされて構成される。なお、本図は構成の一部であり、周囲の絶縁層、粘着層、外部への引き出し回路は省略してある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 透明タブレットの主要な利用分野には携帯情報端末があるが、携帯情報端末には消費電力の点で反射型 LCD が用いられており、同 LCD 上に取り付けられる透明タブレットには視認性が良いことが要求される。ところが、従来の透明タブレットでは環境変化により上部電極基板に弛みが生じ、その結果両電極基板間で干渉縞が発生して視認性が損なわれる課題があった。

【0006】 本発明はかかる課題を解決して、干渉縞が防止できかつ視認性に優れた透明導電性積層体、そしてさらには透明タブレットを得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の透明導電性積層体は、透明有機高分子成形物よりなる基板上に透明導電膜を形成して構成された透明導電性積層体において、透明導電膜を形成した側の少なくとも一方の基板面が、中心面平均粗さ (S R a) が $0.05 \sim 0.40 \mu\text{m}$ の範囲に粗面化されていることを特徴とする。

【0008】 また本発明の透明タブレットは、少なくとも片面に透明導電膜が設けられた 2 枚の透明電極基板が、互いの透明導電膜同士が向かい合うように配置されて構成された透明タブレットにおいて、透明電極基板として本発明の透明導電性積層体を用いたことを特徴とする。

【0009】 すなわち、干渉縞防止効果には 3 次元的な表面粗さが影響する。そして、粗面化された面の中心面平均粗さ (S R a) を制御した有機高分子成形物基板上に透明導電膜を設けたものを上下いずれかの電極基板に用いることにより、干渉縞が防止できかつ視認性に優れた透明タブレットが得られる。

【0010】 ここで、中心面平均粗さ (S R a) とは、J I S B 0 6 0 1 の中心線平均粗さ (R a) を、3 次元に拡張したものであり、次のように定義する。まず粗さ曲面から、その中心面上に面積 S_m の部分を抜き取る。そしてこの抜き取り部分の中心面上に、直交座標軸

3

として、X 軸と Y 軸を置く。さらに中心面に直交する軸を Z 軸とし、粗さ曲面を $z = f(x, y)$ で表す。そしてこのときに、次の式によって求められる値 $S R a (\mu m)$ を、中心面平均粗さと呼ぶ。但し、 $L x \cdot L y = S m$ 。

【0011】

-[数 1]

$$S R a = \frac{1}{S m} \int_0^{L x} \int_0^{L y} f(x, y) dx dy$$

【0012】本発明に用いられる透明有機高分子成形物を構成する有機高分子化合物としては、耐熱性に優れた透明な有機高分子であれば特に限定しない。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリジアリルフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂、セルローストリアセテート樹脂等が挙げられる。もちろんこれらはホモポリマー、コポリマーとして、あるいは単独またはブレンドとしても使用し得る。

【0013】かかる有機高分子成形物の形状は特に限定しないが、通常シート状、フィルム状のものが好ましい。また、2枚以上のフィルムおよびまたはシートを積層した構成であっても良い。透明タブレットの上部電極基板として用いられる場合には、透明タブレットをスイッチとして動作させるための可撓性と平坦性を保つための強度の点から、基板形状として厚さ $75 \sim 400 \mu m$ のフィルム状のものが好ましい。下部電極基板に用いられる場合には、平坦性を保つための強度の点から、厚さ $0.4 \sim 2 mm$ のシート状のものが好ましいが、厚さ $75 \sim 400 \mu m$ のフィルム状のものを他のシートと貼り合わせ、全体の厚さが $0.4 \sim 2 mm$ になるような構成にして用いても良い。

【0014】本発明の透明導電性積層体を透明タブレットの上部電極基板として用いた場合には、下部電極基板には前記有機高分子成形物基板、ガラス基板あるいはこれらの積層体基板上に透明導電膜を形成したものを用いても良い。透明タブレットの強度、重量の点から、単層または積層体よりなる基板の厚さは $0.4 \sim 2 mm$ が好ましい。

【0015】本発明の透明導電性積層体を上部電極基板として用いた場合には、透明タブレットで外力が加わる方の面には、ハードコート層を設けることが好ましい。ハードコート層を形成するための材料としては、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のオルガノシラン系熱硬化型樹脂やエーテル化メチロールメラミン等のメラミン系熱硬化型樹脂、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等の多官能アクリレート系紫外線硬化型樹脂等があり、必要に応じて、シリカ微

4

粒子を混合したものを用いることができる。ハードコート層の厚さは、可撓性、耐摩耗性の点から $2 \sim 5 \mu m$ が好ましい。

【0016】本発明の粗面化層を形成する方法には、サンドブラスト法等の物理的方法、エッチング法等の化学的方法あるいはシリカ等の微粒子を分散した樹脂を塗工する方法がある。中でも表面粗さを制御し易い点では塗工法が好ましい。

【0017】該塗工法に用いられる樹脂として、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のオルガノシラン系熱硬化型樹脂やエーテル化メチロールメラミン等のメラミン系熱硬化型樹脂、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等の多官能アクリレート系紫外線硬化型樹脂等がある。

【0018】樹脂とシリカ等の微粒子との混合比率や塗工膜厚等により、表面粗さを、中心面平均粗さ ($S R a$) が $0.05 \sim 0.40 \mu m$ の範囲になるように制御することができる。中心面平均粗さが $0.05 \mu m$ 未満では十分な干渉縞防止効果は得られない。また、 $0.40 \mu m$ を越えるとヘーズが増加して視認性が悪くなる。

【0019】本発明の透明導電膜としては、酸化錫を $2 \sim 20$ 重量%含む ITO 膜やアンチモンまたはフッ素等をドーブした酸化錫膜がある。透明導電膜の形成方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の PVD 法あるいは塗工法、印刷法、CVD 法があるが、PVD 法または CVD 法が好ましい。PVD 法または CVD 法の場合、透明導電膜の厚さは、透明性と導電性の点から $5 \sim 50 nm$ が好ましい。

【0020】本発明の透明導電性積層体を用いたマトリクス型透明タブレットは、十分な打鍵耐久性を有しているが、アナログ型透明タブレットの場合には、筆記耐久性が若干低下する傾向がある。

【0021】この課題を解決するために、透明有機高分子成形物基板上に形成された粗面化層と透明導電膜間に、中間層として有機ケイ素化合物の加水分解により生成された層を設ける方法を検討した。しかし、有機ケイ素化合物の加水分解により生成された層は、粗面化層上では不均一な膜になり、白濁することが分かった。これは粗面化層と有機ケイ素化合物の相互作用が原因と推定された。

【0022】そこで、まず、粗面化層上に、酸化チタンおよびまたは酸化ジルコニウムを含む層を形成した後、有機ケイ素化合物の加水分解により生成された層を設けた所、均一で透明な膜となった。さらに、この上に透明導電膜を形成し、透明導電性積層体を得た。このような 2 層からなる中間層を設けた透明導電性積層体を用いたアナログ型透明タブレットは優れた筆記耐久性を示した。

【0023】さらに、酸化チタンおよび酸化ジルコニウ

ムの厚さを20~60nmかつ有機ケイ素化合物の加水分解により生成された層の厚さを20~60nmとすることにより透明タプレットの透明性が向上することが分かった。どちらか一方の層の厚さが上記範囲外では中間層を設けない場合より透明性が低下して好ましくないことが分かった。

【0024】一方、透明導電膜として主として結晶質の酸化インジウムよりなる膜を設けた透明導電性積層体を用いる方法でも、アナログ型透明タプレットの筆記耐久性が向上することが分かった。

【0025】酸化チタンおよびまたは酸化ジルコニウムを含む層は、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法で形成するか、あるいは主としてTiおよび/またはZrを含むアルキルエステルの加水分解により形成することができる。これらの中でも、Tiおよび/またはZrを含むアルキルエステルの加水分解による方法が、密着性および製膜の容易さの点で好ましい。

【0026】Tiおよび/またはZrを含むアルキルエステルとは、一般式Ti, O, (R¹), で表されるアルキルチタネート、および/またはZrX, (OR¹), , で表されるアルキルジルコネートである。

【0027】ここで、R¹ はアルキル基、s、t、uは正の整数である。そして上記一般式で表されるアルキルチタネートの内、とりわけt=4+(s-1)×3、u=4+(s-1)×2、s=1~30のものが塗工の容易さや特性の点で好ましく用いられる。sの値は、単でなく分布をもっているが、特にsの値の分布が15以下に最大値を有するアルキルチタネートは塗工溶液粘度および加水分解において好ましい。

【0028】また上記の一般式において、アルキル置換基R¹ は炭素数1~20のものが好ましく用いられる。特に炭素数が2~11のアルキル置換基のものは、被膜形成操作、例えば塗工の容易さ、さらには加水分解速度、得られた膜の機械的特性および透明性の点で好ましく用いられる。

【0029】なお、上記アルキルチタネートの2種以上の混合物を用いても良い。該アルキルチタネートを有機溶剤に溶解せしめた溶液は、塗工されると加水分解され、それに続く縮合反応により脱アルキルハイドロオキサイド化し、編み目構造を形成する。塗工の条件を選ぶことにより、アルキルチタネートは酸化チタンに近づ

く。

【0030】本発明に用いられるアルキルチタネートとしては、例えばテトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラステアリルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート等が挙げられ、とりわけテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートが好ましく用いられる。これらのアルキルチタネートはそのまま用いても良く、また2量体、4量体、10量体等の予備縮合したものも好ましく使用できる。さらにまたこれらのアルキルチタネートをアセチルアセトンのようなもので安定化させて使用しても良い。

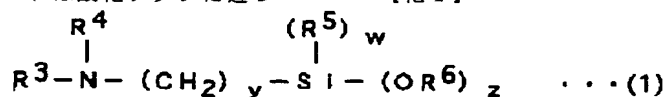
【0031】また、上記の一般式で表されるアルキルジルコネートにおいて、Xは炭素数1~6のアルキル基、もしくは、ハロゲン化アルキル基、フェニル基、ビニル基、あるいはβ-ジケトン系化合物もしくはβ-ケトエステル系化合物の残基である。また、R¹ は炭素数1~6のアルキル基であり、pは、0~4の整数である。

【0032】ジルコニウム化合物としては、例えば、アセチルアセトンジルコニウム塩(トリブトキシジルコニウムアセチルアセトネート、ジブトキシジルコニウムジアセチルアセトネート、モノブトキシジルコニウムトリアセチルアセトネート等)、ジルコニウムテトラアルコキシド(テトラブチルジルコネート、テトラプロピルジルコネート等)、ジルコニウム-トリアルコキシ-モノアルキルアセトアセテート(ジルコニウム-トリブトキシ-モノエチルアセトアセテート等)、ジルコニウム-ジアルコキシ-ジアルキルアセトアセテート(ジルコニウム-ジブトキシ-ジエチルアセトアセテート等)ジルコニウム-モノアルコキシ-トリアルキルアセトアセテート(ジルコニウム-モノブトキシ-トリエチルアセトアセテート等)等がある。

【0033】本発明に用いられる有機ケイ素化合物は、次の一般式(1)で表される化合物およびまたはこれらの加水分解により生成したオリゴマーからなる群から選ばれる1種または2種の化合物である。但し、一般式(1)において、R¹ は水素原子、または炭素数1~2のアルキル基、または次の一般式(2)で表される基である。

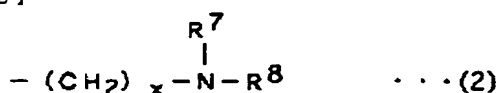
【0034】

【化1】



【0035】

【化2】



【0036】また、R¹ は水素原子、または炭素数1~2のアルキル基を、R¹ およびR¹ はそれぞれ独立に炭素原子数1~2のアルキル基を、xおよびyはそれぞれ独立に1~3の整数を、wは0または1~2の整数を、zは1~3の整数をそれぞれ表し、w+z=3である。

また一般式(2)中 R' 、 R'' はそれぞれ独立に水素原子、または炭素原子数1~2のアルキル基からなる群から選ばれる基である。

【0037】この中で特に筆記耐久性の点で、官能基としてアミノ基($-NH_2$)を含むものが好ましく、例えば $NH_2-(CH_2)_n$ 、 $-Si-(OCH_2)_n$ 、および/または $NH_2-(CH_2)_n$ 、 $-Si-(OC$
 $H_2)_n$ 、および/または、 $NH_2-(CH_2)_n$ 、 $-NH-(CH_2)_n$ 、 $-Si-(OCH_2)_n$ 、および/または $NH_2-(CH_2)_n$ 、 $-NH-(CH_2)_n$ 、 $-Si$
 $-(OC_2H_5)_n$ 、および/または $NH_2-(CH_2)_n$ 、 $-NH-(CH_2)_n$ 、 $-Si(CH_3)_n-(OC$
 $H_2)_n$ 、および/または $NH_2-(CH_2)_n$ 、 $-NH$
 $-(CH_2)_n$ 、 $-Si(CH_3)_n-(OC_2H_5)_n$ 、の単量体および/またはこれらの加水分解により生成した会合度10以下のオリゴマーからなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物であることが特に好ましい。

【0038】上記アルキルチタネート、アルキルジルコネート、有機ケイ素化合物は通常有機溶剤に溶かした塗工液を用いて、塗工後乾燥し、加熱、イオンボンバード、あるいは紫外線、 β 線、 γ 線等の放射線により硬化させる。必要に応じて硬化触媒、接着促進剤、塗れ性改良剤、可塑剤、各種安定剤、難燃剤、酸化防止剤、滑剤、消泡剤およびまたは増粘剤等と混合して用いることもできる。

【0039】また塗工には、ドクターナイフ、バーコーター、グラビアロールコーター、カーテンコーター、ナイフコーター等の公知の塗工機械を用いる方法、スプレー法、浸漬法等が用いられる。

【0040】主として結晶質の酸化インジウムよりなる透明導電膜の厚さは、透明性と導電性の点から5~50nmが好ましい。透明導電膜の形成方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法が好ましい。

【0041】筆記耐久性の向上対策として、前述の2層からなる中間層を設ける方法および主として結晶質の酸化インジウムよりなる透明導電膜を設ける方法を併用しても良い。

【0042】

【実施例1~2、比較例1~2】図1は本発明の一実施例を示す透明タブレットである。図中の1はガラス基板、2と6は透明導電膜、3はドットスペーサ、4はポリエチレンテレフタレートフィルム、5はハードコート層、7は粗面化層を示す。そしてガラス基板1と透明導電膜2とドットスペーサ3とによって下部電極基板が構成され、透明導電膜6とポリエステルフィルム4と粗面化層7とハードコート層5とによって上部電極基板が構成されている。

【0043】こうした透明タブレットを作製するため

に、まずは厚さ1.1mmのガラス板1の両面に SiO_2 、ディップコートを行なった後、スパッタリング法により、厚さ18nmのITO膜を透明導電膜2として形成した。次に、ITO膜上に高さ7 μm 、直径70 μm 、ピッチ1.5mmのドットスペーサ3を形成することにより、下部電極基板を作製した。

【0044】一方、透明有機高分子成形物基板としての厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム4(帝人(株)製の商品名「HLW」)の片面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて厚さ3 μm のハードコート層5を形成した。次に反対面側に、シリカ粒子と紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂との混合比を変えた塗料を用いて、厚さ1 μm の表面粗さの異なった粗面化層7を形成した(実施例1~2、比較例1~2)。粗面化層を形成した面に、スパッタリング法により、厚さ18nmの非晶質のITO膜を透明導電膜6として形成することにより、上部電極基板を作製した。

【0045】そしてこれら上部電極基板および下部電極基板を用いて、図1に示すアナログ型透明タブレットを作製した。なお、本図は構成の一部であり、周囲の絶縁層、粘着層、外部への引き出し回路は省略してある。

【0046】上部電極基板、下部電極基板の中心面平均粗さ(SRa)および透明タブレットの全光線透過率、ヘーズの測定結果、透明タブレットの干渉縞の観察結果、筆記耐久性の評価結果を表1に示す。

【0047】なお、筆記耐久性試験方法は、次の通りである。まず先端が0.8Rのポリアセタール製のペンを用いて、透明タブレット上部電極のハードコート面の中央20mm角の範囲に、カタカナ文字を50音順に筆記する。荷重は、250g。3万文字毎にペン交換とリニアリティの測定を行なう。リニアリティが1.5%を超えるまでの筆記回数を筆記耐久性とする。

【0048】

【比較例3】粗面化層7を設けない以外は実施例1と同じ条件で、図3に示すアナログ型透明タブレットを作製した。

【0049】そのためにまずは厚さ1.1mmのガラス板1を用いて、実施例1と同じ条件で下部電極基板を作製した。一方、厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム4(帝人(株)製の商品名「HLW」)の片面にシリカ粒子を混合した紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂塗料を用いて、厚さ3 μm のハードコート層5を形成した。次に反対面に、粗面化層を形成せずスパッタリング法により、厚さ18nmの非晶質のITO膜を透明導電膜6として形成することにより、上部電極基板を作製した。

【0050】そしてこれら上部電極基板と下部電極基板を用いて、図3に示すアナログ型透明タブレットを作製した。なお、本図は構成の一部であり、周囲の絶縁層、

粘着層、外部への引き出し回路は省略してある。そして実施例 1 と同じ条件で評価を行い、その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【実施例 3 ~ 4】まずは厚さ 1. 1 mm のガラス板 1 を用いて、実施例 1 と同じ条件で下部電極基板を作製した。

【 0 0 5 2 】一方、厚さ 1 8 8 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム 4 (帝人 (株) 製の商品名「 H L W 」) を用いて、実施例 1 と同じ条件で片面にハードコート層 5、反対面に粗面化層 7 を形成した。

【 0 0 5 3 】そして実施例 3 としては、粗面化層 7 上に、スパッタリング法により先ずインジウム錫低級酸化物膜を形成後、1 5 0 $^{\circ}$ C で 1 5 時間熱処理し、厚さ 1 8 n m の結晶質の I T O 膜を透明導電膜 6 として形成することにより、上部電極基板を作製した。

【 0 0 5 4 】また実施例 4 としては、粗面化層 7 上に、テトラブチルチタネート (日本曹達 (株) 製) を 7. 5 重量 % 含有のリグロイン・ブタノール溶液をバーコーターで塗布後、1 3 0 $^{\circ}$ C で 5 分間乾燥し、酸化チタンを含む層としての中間層 8 を形成した。中間層 8 の乾燥後の膜厚は 3 0 n m である。引き続いて、分子式 $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{Si} - (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ で表される化合物の加水分解により生成した会合度 5 のオリゴマーを 1. 0 重量 % 含有するリグロイン・ブタノール・エタノール・エチルセロソルブ溶液をバーコーターで塗布後、1 3 0 $^{\circ}$ C で 5 分間乾燥し、有機ケイ素化合物の加水分解により生成された層としての中間層 9 を形成した。中間層 9 の乾燥後の膜厚は 3 0 n m である。

【 0 0 5 5 】実施例 4 では次に、スパッタリング法により、先ずインジウム錫低級酸化物膜を形成後、1 5 0 $^{\circ}$ C で 1 5 時間熱処理し、厚さ 1 8 n m の結晶質の I T O 膜を透明導電膜 6 として形成することにより、上部電極基板を作製した。

【 0 0 5 6 】そしてこれら上部電極基板と下部電極基板を用いて、実施例 1 と同様にして図 1 (実施例 3) と図 2 (実施例 4) に示すアナログ型透明タブレットを作製した。なお、本図は構成の一部であり、周囲の絶縁層、

粘着層、外部への引き出し回路は省略してある。そして実施例 1 と同じ条件で評価を行い、その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

【実施例 5 ~ 1 2】厚さ 1. 1 mm のガラス板 1 を用いて、実施例 1 と同じ条件で下部電極基板を作製した。一方、厚さ 1 8 8 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム 4 (帝人 (株) 製の商品名「 H L W 」) を用いて、実施例 1 と同じ条件で片面にハードコート層 5、反対面に粗面化層 7 を形成した。ここで得られた上部電極基板側と下部電極基板側の、それぞれの中心面平均粗さ (S R a) は、それぞれ 0. 0 7 μ m、0. 0 0 5 μ m であった。

【 0 0 5 8 】次に、粗面化層 7 上に、テトラブチルチタネート (日本曹達 (株) 製) の含有量を変えたリグロイン・ブタノール溶液をバーコーターで塗布後、1 3 0 $^{\circ}$ C で 5 分間乾燥し、酸化チタンを含む層としての中間層 8 を形成した。引き続いて分子式 $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{Si} - (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ で表される化合物の加水分解により生成した会合度 5 のオリゴマーの含有量を変えたリグロイン・ブタノール・エタノール・エチルセロソルブ溶液をバーコーターで塗布後、1 3 0 $^{\circ}$ C で 5 分間乾燥し、有機ケイ素化合物の加水分解により生成された層としての中間層 9 を形成した。そしてここでは中間層 8 と 9 の厚さを各種変えて、実施例 5 ~ 1 2 とした。

【 0 0 5 9 】そしてスパッタリング法により、先ずインジウム錫低級酸化物膜を形成後、1 5 0 $^{\circ}$ C で 1 5 時間熱処理し、厚さ 1 8 n m の結晶質の I T O 膜を透明導電膜 6 として形成することにより、上部電極基板を作製した。

【 0 0 6 0 】そしてこれら上部電極基板と下部電極基板を用いて、実施例 4 と同様にして図 2 に示すアナログ型透明タブレットを作製した。なお、本図は構成の一部であり、周囲の絶縁層、粘着層、外部への引き出し回路は省略してある。こうして得られた透明タブレットを実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

		S R a (μ m)		透明タブレット特性			
		上部電極 基板側	下部電極 基板側	全光線 透過率 (%)	ヘーズ (%)	干渉縞 発生	筆記 耐久性
実施例	1	0.070	0.005	82.0	5.8	なし	9万字
	2	0.100	0.005	81.7	6.3	なし	9万字
	3	0.070	0.005	82.0	5.8	なし	18万字 以上
	4	0.070	0.005	84.0	5.8	なし	18万字 以上
比較例	1	0.030	0.005	83.0	5.0	あり	9万字
	2	0.410	0.005	80.5	11.0	なし	9万字
	3	0.010	0.005	84.0	4.7	あり	12万字

【 0 0 6 2 】

【表 2】

		中間層厚さ (n m)		透明タブレット特性			
		中間層 8	中間層 9	全光線 透過率 (%)	ヘーズ (%)	干渉縞 発生	筆記 耐久性
実施例	5	25	25	83.0	5.8	なし	18万字 以上
	6	45	45	84.0			
	7	10	15	78.0			
	8	10	25	79.5			
	9	10	90	78.5			
	10	25	15	77.0			
	11	100	10	79.0			
	12	90	100	75.5			

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】本発明の透明導電性積層体を用いた透明タブレットは、干渉縞の発生がなく、かつヘーズが小で視認性に優れている。表面粗さが本発明の範囲未満のものは干渉縞防止効果がなく、また、表面粗さが本発明の範囲を越えたものはヘーズが高く視認性が悪くなる。

【 0 0 6 4 】また、粗面化層と透明導電膜間に中間層を形成する方法、および／または透明導電膜として主として結晶質の酸化インジウムよりなる膜を用いる方法により、干渉縞の発生がなく視認性が優れかつ筆記耐久性が極めて良好な透明タブレットが得られる。さらに、該中間層において酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの厚さを 20 ～ 60 n m かつ有機ケイ素化合物の加水分解により生成ケイされた層の厚さを 20 ～ 60 n m とすることにより透明タブレットの透明性を向上させることができる。本発明は、実施例に示したアナログ型透明タブレッ

トに限定されることなく、マトリクス型透明タブレットにも実施し得るものである。

【 0 0 6 5 】以上説明したように、少なくとも片面が粗面化された有機高分子成形物において、中心面平均粗さ (S R a) が、 0 . 0 5 ～ 0 . 4 0 μ m の範囲にある面に透明導電膜を形成してなる透明導電性積層体を用いた透明タブレットは、干渉縞の発生がなく視認性が優れている。また、粗面化層と透明導電膜間に中間層を形成する方法、および／または透明導電膜として主として結晶質の酸化インジウムよりなる膜を用いる方法により、筆記耐久性が極めて良好な透明タブレットが得られる。また、中間層膜厚の最適化により透明性の良い透明タブレットが得られ、実用上の意義は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】粗面化層を設けた透明タブレット

【図 2】中間層を設けた透明タブレット

13

14

【図 3】粗面化層の無い透明タブレット

【符号の説明】

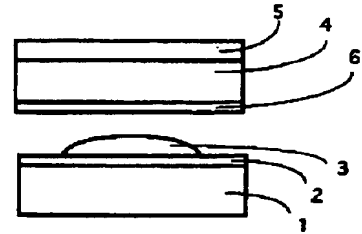
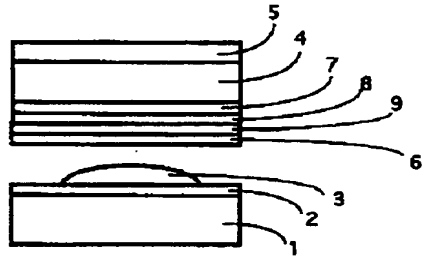
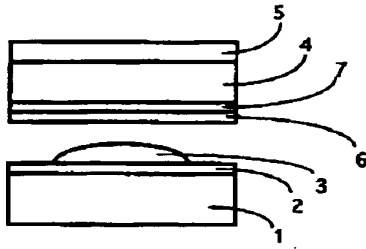
- 1 ガラス基板
 2、6 透明導電膜
 3 ドットスペーサ

- 4 ポリエチレンテレフタレートフィルム
 5 ハードコート層
 7 粗面化層
 8、9 中間層

【図 1】

【図 2】

【図 3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-218864

(43)Date of publication of application : 09.08.1994

(51)Int.Cl.

B32B 7/02
 B32B 7/02
 G02F 1/1333
 G02F 1/1343
 H01B 5/14

(21)Application number : 05-027324

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 23.01.1993

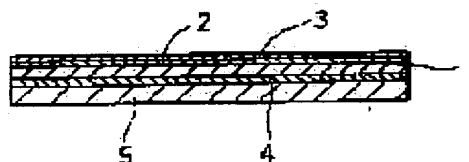
(72)Inventor : KAWAZOE SHOZO
OKANO HIDEHITO

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE AND TOUCH PANEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a transparent conductive laminate having sufficient transparency, scratch resistance, and strength for use as a touch panel.

CONSTITUTION: A transparent conductive laminate is constituted by forming a transparent dielectric membrane 2 on one surface of a transparent film base material with a thickness of 2-120 μm and further forming a transparent conductive membrane 3 on the membrane and, when the light refractive index of the film base material is set to n_1 and the light refractive index of the dielectric membrane 2 is set to n_2 and that of the conductive membrane 3 is set to n_3 , the relation of $n_1 < n_3 < n_2$ is satisfied.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2624930

[Date of registration] 11.04.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 1 8 8 6 4

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B32B 7/02	104	9267-4F		
	103	9267-4F		
G02F 1/1333	500	9225-2K		
1/1343		8707-2K		
H01B 5/14	A			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 2 7 3 2 4

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 1 月 2 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 9 6 4
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 河添 昭造
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 岡野 秀仁
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

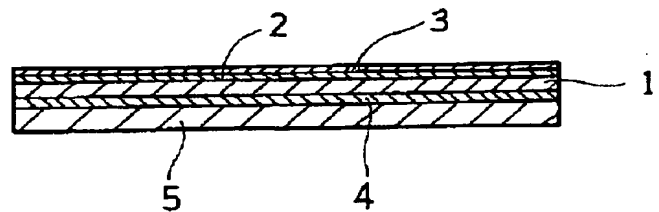
(74) 代理人 弁理士 桒▲ぎ▼元 邦夫

(54) 【発明の名称】 透明導電性積層体とタッチパネル

(57) 【要約】

【目的】 透明性および導電性薄膜の耐擦傷性にすぐれるとともに、タッチパネル用としての打点特性にもすぐれた透明導電性積層体を提供する。

【構成】 厚さが 2 ~ 120 μm の透明なフィルム基材 1 の一方の面に透明な誘電体薄膜 2 とさらにこの上に透明な導電性薄膜 3 を形成し、他方の面に透明な粘着剤層 4 を介して透明基体 5 を貼り合わせて透明導電性積層体を構成するとともに、上記フィルム基材 1 の光の屈折率を n_1 、上記誘電体薄膜 2 の光の屈折率を n_2 、上記導電性薄膜 3 の光の屈折率を n_3 としたとき、 $n_1 < n_2$ 、 $n_2 < n_3$ の関係を満たすようにする。



- 1 : 透明なフィルム基材
- 2 : 透明な誘電体薄膜
- 3 : 透明な導電性薄膜
- 4 : 透明な粘着剤層
- 5 : 透明基体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 厚さが $2 \sim 120 \mu\text{m}$ の透明なフィルム基材の一方の面に透明な誘電体薄膜とさらにこの上に透明な導電性薄膜を形成し、他方の面に透明な粘着剤層を介して透明基材を貼り合わせてなる透明導電性積層体であつて、かつ上記フィルム基材の光の屈折率を n_1 、上記誘電体薄膜の光の屈折率を n_2 、上記導電性薄膜の光の屈折率を n_3 としたとき、 $n_1 < n_2 < n_3$ の関係を満たすことを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項 2】 導電性薄膜を有する一対のパネル板を、導電性薄膜同志が対向するように、スペーサを介して対向配置してなるタッチパネルにおいて、少なくとも一方のパネル板が請求項 1 に記載の透明導電性積層体からなることを特徴とするタッチパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、フィルム基材を有する透明導電性積層体と、これを用いたタッチパネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、可視光線領域で透明であり、かつ導電性を有する薄膜は、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイなどの新しいディスプレイ方式やタッチパネルなどにおける透明電極のほか、透明物品の帯電防止や電磁波遮断などのために用いられている。

【0003】 従来、このような透明導電性薄膜として、ガラス上に酸化インジウム薄膜を形成した、いわゆる導電性ガラスがよく知られているが、基材がガラスであるために、可撓性、加工性に劣り、用途によっては好ましくない場合がある。

【0004】 このため、近年では、可撓性、加工性に加えて、耐衝撃性にすぐれ、軽量であるなどの利点から、ポリエチレンテレフタレートフィルムをはじめとする各種のプラスチックフィルムを基材とした透明導電性薄膜が賞用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかるに、このようなフィルム基材を用いた従来の透明導電性薄膜は、薄膜表面の光線反射率が大きいために、透明性に劣るという問題があるほか、導電性薄膜の耐擦傷性に劣り、使用中に傷がついて電気抵抗が増大したり、断線を生じるといった問題があつた。

【0006】 また、とくにタッチパネル用の導電性薄膜では、スペーサを介して対向させた一対の薄膜同志がその一方のパネル板側からの押圧打点で強く接触するものであるため、これに抗しうる良好な耐久特性つまり打点特性を有していることが望まれるが、上記従来の透明導電性薄膜ではかかる特性に劣り、そのぶんタッチパネルとしての寿命が短くなるという問題があつた。

【0007】 この発明は、上記従来の問題点に鑑み、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどのフィルム基材を用いた透明導電性薄膜において、その透明性および導電性薄膜の耐擦傷性を改良するとともに、タッチパネル用としての打点特性の改良をはかることを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明者らは、上記の目的を達成するために、鋭意検討した結果、フィルム基材として特定膜厚のものを用いて、その一方の面に透明な導電性薄膜をこの薄膜に比べ光の屈折率が大きい透明な誘電体薄膜を介して形成する一方、他方の面に透明な粘着剤層を介して別の透明基材を貼り合わせることににより、透明性および導電性薄膜の耐擦傷性を改良できるとともに、タッチパネル用としての打点特性の改良をもはかれることを知り、この発明を完成するに至つた。

【0009】 すなわち、この発明の第 1 は、厚さが $2 \sim 120 \mu\text{m}$ の透明なフィルム基材の一方の面に透明な誘電体薄膜とさらにこの上に透明な導電性薄膜を形成し、他方の面に透明な粘着剤層を介して透明基材を貼り合わせてなる透明導電性積層体であつて、かつ上記フィルム基材の光の屈折率を n_1 、上記誘電体薄膜の光の屈折率を n_2 、上記導電性薄膜の光の屈折率を n_3 としたとき、 $n_1 < n_2 < n_3$ の関係を満たすことを特徴とする透明導電性積層体に係るものである。

【0010】 また、この発明の第 2 は、導電性薄膜を有する一対のパネル板を、導電性薄膜同志が対向するように、スペーサを介して対向配置してなるタッチパネルにおいて、少なくとも一方のパネル板が上記第 1 の発明に係る透明導電性積層体からなることを特徴とするタッチパネルに係るものである。

【0011】

【発明の構成・作用】 この発明において使用するフィルム基材としては、透明性を有する各種のプラスチックフィルムを使用できる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリエーテルサルフオン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアクリル、セルロースプロピオネートなどが挙げられる。

【0012】 これらフィルム基材の厚みは、 $2 \sim 120 \mu\text{m}$ の範囲にあることが必要で、とくに好適には $6 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあるのがよい。 $2 \mu\text{m}$ 未満では基材としての機械的強度が不足し、この基材をロール状にして誘電体薄膜や導電性薄膜さらには粘着剤層を連続的に形成する操作が難しくなる。一方、 $120 \mu\text{m}$ を超えると、後述する粘着剤層のクッション効果に基づく導電性薄膜の耐擦傷性やタッチパネル用としての打点特性の向上を図れなくなる。

【0013】 このフィルム基材は、表面にあらかじめスパッタリング、コロナ放電、火炎、紫外線照射、電子線

照射、化成、酸化などのエッチング処理や下塗り処理を施して、この上に設けられる誘電体薄膜の上記基材に対する密着性を向上させるようにしてもよい。また、誘電体薄膜を設ける前に、必要に応じて溶剤洗浄や超音波洗浄などにより除塵、清浄化してもよい。

【0014】この発明においては、このようなフィルム基材の一方の面に、透明な誘電体薄膜を形成する。この薄膜の光の屈折率 n_1 は、この薄膜上に設けられる導電性薄膜の光の屈折率 n_2 に比べて大きいことが必要で、通常導電性薄膜の光の屈折率 n_2 は約2程度であるため、誘電体薄膜の光の屈折率 n_1 としては、通常2.05~2.4程度であるのがよい。この誘電体薄膜の形成により、主に透明性および導電性薄膜の耐擦傷性が大幅に向上し、またタッチパネル用としての打点特性の向上にも好結果が得られる。

【0015】このような誘電体薄膜の材料としては、たとえば CeO_2 (2.3)、 Nd_2O_3 (2.15)、 Sb_2O_3 (2.1)、 TiO_2 (2.35)、 Ta_2O_5 (2.1)、 ZrO_2 (2.05)、 ZnO (2.1)、 ZnS (2.3)などの無機物〔上記各材料の()内の数値は光の屈折率 n_1 である〕や、これらの無機物とアクリル樹脂、ウレタン樹脂、シロキサン系ポリマーなどの有機物との混合体などがある。これらの中でも、実用上、光の屈折率 n_1 が2.3~2.4程度の CeO_2 、 TiO_2 、 ZnS などがとくに好適に用いられる。

【0016】誘電体薄膜の厚さとしては、50Å以上とするのがよく、好ましくは100~3,000Å、とくに好ましくは400~1,600Åの範囲とするのがよい。50Å未満では連続被膜となりにくく、透明性や耐擦傷性の向上をあまり期待できない。なお、厚くなりすぎると透明性の向上が期待できなくなり、またクラックを生じるおそれがあり、好ましくない。

【0017】誘電体薄膜の形成方法としては、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、塗工法などがあり、上記の材料の種類および必要とする膜厚に応じて適宜の方法を採用することができる。

【0018】この発明においては、上記の如く透明な誘電体薄膜を形成したのち、さらにこの薄膜上に透明な導電性薄膜を形成する。導電性薄膜の形成方法としては、誘電体薄膜の場合と同様の技術を採用できる。用いる薄膜材料もとくに制限されるものではなく、たとえば、酸化スズを含有する酸化インジウム、アンチモンを含有する酸化スズなどが好ましく用いられる。

【0019】これら材料からなる導電性薄膜の光の屈折率 n_2 は、既述のとおり、通常約2程度であり、フィルム基材の光の屈折率 n_1 が通常1.4~1.7程度のため、この屈折率 n_2 よりは大きくなる。したがって、これらと誘電体薄膜の光の屈折率 n_1 との関係は、 $n_1 < n_2$ となる。

【0020】この導電性薄膜の厚さは、50Å以上とするのが好ましく、これより薄いと表面抵抗が $10^1 \Omega/\square$ 以下となる良好な導電性を有する連続被膜となりにくい。また、あまり厚くしすぎると透明性の低下などをきたすため、とくに好適な厚さとしては、100~3,000Å程度とするのがよい。

【0021】このような透明な誘電体薄膜と透明な導電性薄膜とが順次形成されたフィルム基材の他方の面には、透明な粘着剤層を介して透明基体が貼り合わされる。この貼り合わせは、透明基体の方に上記の粘着剤層を設けておき、これに上記のフィルム基材を貼り合わせるようにしてもよいし、逆にフィルム基材の方に上記の粘着剤層を設けておき、これに透明基体を貼り合わせるようにしてもよい。後者の方法では、粘着剤層の形成をフィルム基材をロール状にして連続的に行うことができるから、生産性の面でより有利である。

【0022】粘着剤層としては、透明性を有するものであればとくに制限なく使用でき、たとえば、アクリル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ゴム系粘着剤などが用いられる。この粘着剤層は、透明基体の接着後そのクッション効果により、フィルム基材の一方の面に設けられた導電性薄膜の耐擦傷性やタッチパネル用としての打点特性を向上させる機能を有する。この機能をより良く発揮させる観点から、その弾性係数を $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ の範囲、厚さを $1 \mu\text{m}$ 以上、通常 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲に設定するのが望ましい。

【0023】上記の弾性係数が $1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 未満となると、粘着剤層は非弾性となるため、加圧により容易に変形してフィルム基材ひいては導電性薄膜に凹凸を生じさせ、また加工切断面からの粘着剤のはみ出しなどが生じやすくなり、そのうえ導電性薄膜の耐擦傷性やタッチパネル用としての打点特性の向上効果が低減する。一方、弾性係数が $1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ を超えると、粘着剤層が硬くなり、そのクッション効果を期待できなくなるため、導電性薄膜の耐擦傷性やタッチパネル用としての打点特性を向上できない。

【0024】また、粘着剤層の厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満となると、そのクッション効果をやはり期待できないため、導電性薄膜の耐擦傷性やタッチパネル用としての打点特性の向上を望めない。厚くしすぎると、透明性を損なつたり、粘着剤層の形成や透明基体の貼り合わせ作業性さらにはコストの面で好結果を得にくい。

【0025】このような粘着剤層を介して貼り合わされる透明基体は、フィルム基材に対して良好な機械的強度を付与し、とくにカールなどの発生防止に寄与するものであり、これを貼り合わせたのちにおいても可撓性であることが要求される場合は、通常 $6 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度のプラスチックフィルムが、可撓性がとくに要求されない場合は、通常 $0.05 \sim 10 \text{ mm}$ 程度のガラス板やフィルム状ないし板状のプラスチックが、それぞれ用いられ

る。プラスチックの材質としては、前記したフィルム基材と同様のものが挙げられる。

【0026】また、必要に応じて、上記透明基体の外表面（粘着剤層とは反対側の面）に、視認性の向上を目的とした防眩処理層や反射防止処理層を設けたり、外表面の保護を目的としたハードコート処理層を設けるようにしてもよい。後者のハードコート処理層としては、たとえば、メラニン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキド系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂などの硬化型樹脂からなる硬化被膜が好ましく用いられる。

【0027】図1は、この発明の透明導電性積層体の一例を示したもので、透明なフィルム基材1の一方の面に透明な誘電体薄膜2とさらにこの上に透明な導電性薄膜3とが形成され、他方の面に透明な粘着剤層4を介して透明基体5が貼り合わされている。また、図2は、この発明の透明導電性積層体の他の例を示したもので、上記透明基体5の外表面にハードコート処理層6を設けるようにしたものであり、その他の構成は図1と全く同様である。

【0028】図3は、この発明の透明導電性積層体を用いたタッチパネルの例を示したもので、導電性薄膜 P_{1a} 、 P_{1b} を有する一対のパネル板 P_1 、 P_2 を、互いに直交する縞状に形成した導電性薄膜 P_{1a} 、 P_{1b} 同志が対向するように、スペーサ S を介して対向配置してなるタッチパネルにおいて、一方のパネル板 P_1 として、上記の図2に示す透明導電性積層体を用いたものである。

【0029】このタッチパネルは、パネル板 P_1 側より、手の指 M にてスペーサ S の弾性力に抗して押圧打点したとき、導電性薄膜 P_{1a} 、 P_{1b} 同志が接触して、電気回路のON状態となり、上記押圧を解除すると、元のOFF状態に戻る、透明スイッチ構体として機能する。その際、パネル板 P_1 が上記の透明導電性積層体からなるために、導電性薄膜の耐擦傷性や打点特性などにすぐれ、長期にわたって上記機能を安定に維持させることができる。

【0030】なお、図3において、パネル板 P_1 は、図1に示す透明導電性積層体であつてもよい。また、パネル板 P_2 は、プラスチックフィルムやガラス板などからなる透明基体5'に導電性薄膜 P_{1a} を設けたものであるが、上記のパネル板 P_1 と同様の図1または図2に示す透明導電性積層体を用いてもよい。

【0031】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、誘電体薄膜のハード効果および粘着剤層のクッション効果に基づいて、導電性薄膜の耐擦傷性およびタッチパネルとしての打点特性が改良され、かつ誘電体薄膜および導電性薄膜の組み合わせに基づく反射防止効果により透明性が著しく改良された透明導電性積層体を提供でき、またこれを用いたタッチパネルを提供することができる。

【0032】

【実施例】以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味する。

【0033】実施例1

厚さが $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETフィルムという）からなるフィルム基材（光の屈折率 $n_i = 1.66$ ）の一方の面に、 TiO_2 を電子ビーム加熱法により、 $(1\sim 2) \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の真空中で真空蒸着して、厚さ約 $1,000\text{\AA}$ の TiO_2 （光の屈折率 $n_i = 2.35$ ）からなる透明な誘電体薄膜（以下、 TiO_2 薄膜という）を形成した。

【0034】つぎに、上記の TiO_2 薄膜上に、アルゴンガス80%と酸素ガス20%とからなる $4 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の雰囲気中で、インジウムスズ合金を用いた反応性スパッタリング法により、厚さ 300\AA の酸化インジウムと酸化スズとの複合酸化物（光の屈折率 $n_i = 2.00$ ）からなる透明な導電性薄膜（以下、ITO薄膜という）を形成した。

【0035】ついで、上記PETフィルムの他方の面に、弾性係数が $1 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ に調整されたアクリル系の透明な粘着剤層（アクリル酸ブチルとアクリル酸と酢酸ビニルとの重量比100:2:5のアクリル系共重合体100部にイソシアネート系架橋剤を1部配合してなるもの）を約 $20\mu\text{m}$ の厚さに形成し、この上に厚さが $125\mu\text{m}$ のPETフィルムからなる透明基体を貼り合わせて、図1に示す構造の透明導電性積層フィルムを作製した。

【0036】この透明導電性積層フィルムを一方のパネル板とし、他方のパネル板として、ガラス板上に厚さ 300\AA のITO薄膜を上記と同様の方法で形成したものをを用い、この両パネル板を、ITO薄膜同志が対向するように、厚さ $100\mu\text{m}$ のスペーサを介して対向配置して、スイッチ構体としてのタッチパネルを作製した。なお、両パネル板の各ITO薄膜は、上記の対向配置に先立つて、あらかじめ、互いに直交する縞状に形成した。

【0037】実施例2

厚さが $125\mu\text{m}$ のPETフィルム的一方の面に、アクリル・ウレタン系樹脂〔大日本インキ化学（株）製のユニデイツク17-806〕100部に光重合開始剤としてのヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔チバガイギー（株）製のイルガキユア184〕5部を加えて、50重量%濃度に希釈してなるトルエン溶液を塗布し、 100°C で3分間乾燥したのち、ただちにオゾンタイプ高圧水銀灯（ 80W/cm^2 、 15cm 集光型）2灯で紫外線照射を行い、厚さ $5\mu\text{m}$ のハードコート処理層を形成した。

【0038】このハードコート処理層を形成したPETフィルムを、透明基体として用い、この透明基体のハードコート処理層とは反対側の面より粘着剤層を介して貼り合わせるようにした以外は、実施例1と同様にして、

図 2 に示す構造の透明導電性積層フィルムを作製した。また、この積層フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、図 3 に示す構造のタッチパネルを作製した。

【 0 0 3 9 】 実施例 3, 4

TiO₂ 薄膜の厚さを 400 Å (実施例 3)、1,600 Å (実施例 4) に変更した以外は、実施例 2 と同様にして、図 2 に示す構造の 2 種の透明導電性積層フィルムを作製した。また、これらの積層フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、図 3 に示す構造の 2 種のタッチパネルを作製した。

【 0 0 4 0 】 実施例 5

TiO₂ 薄膜に代え、ZnS を電子ビーム加熱法で、 $(1 \sim 2) \times 10^{-4}$ Torr の真空度で真空蒸着して、厚さ約 1,000 Å の ZnS (光の屈折率 $n_f = 2.3$) からなる透明な誘電体薄膜を形成するようにした以外は、実施例 2 と同様にして、図 2 に示す構造の透明導電性積層フィルムを作製した。また、この積層フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、図 3 に示す構造のタッチパネルを作製した。

【 0 0 4 1 】 比較例 1

TiO₂ 薄膜および粘着剤層の形成と透明基体の貼り合わせを行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、透明導電性積層フィルムを作製し、またこのフィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、タッチパネルを作製した。

【 0 0 4 2 】 比較例 2

TiO₂ 薄膜の形成を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、透明導電性積層フィルムを作製し、またこのフィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、タッチパネルを作製した。

【 0 0 4 3 】 比較例 3

粘着剤層の形成と透明基体の貼り合わせを行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、透明導電性積層フィルムを作製し、またこのフィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、タッチパネルを作製した。

【 0 0 4 4 】 比較例 4

フィルム基材として、厚さが 125 μm の PET フィルムを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、透明導電性積層フィルムを作製し、またこのフィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、タッチパネルを作製した。

【 0 0 4 5 】 以上の実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 4 の各透明導電性積層フィルムにつき、フィルム抵抗、光の透過率および導電性薄膜の耐擦傷性を、下記の方法で測定した。また、上記の実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 4 の各タッチパネルについて、下記の方法で打点特性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】 <フィルム抵抗>二端子法を用いて、フィルムの表面電気抵抗 (Ω/\square) を測定した。

【 0 0 4 7 】 <光の透過率>島津製作所製の分光分析装置 UV-240 を用いて、光波長 550 nm における可視光線透過率を測定した。

【 0 0 4 8 】 <導電性薄膜の耐擦傷性>新東科学社製のヘイドン表面性測定機 TYPE-HEIDON 1.4 を用いて、①擦傷子：ガーゼ (日本薬局方タイプ I)、②荷重：100 g/cm²、③擦傷速度：30 cm/分、④擦傷回数：100 回 (往復 50 回) の条件で、導電性薄膜表面を擦つたのちにフィルム抵抗 (R_s) を測定し、初期のフィルム抵抗 (R_o) に対する変化率 (R_s/R_o) を求めて、耐擦傷性を評価した。

【 0 0 4 9 】 <打点特性>透明導電性積層フィルムで構成したパネル板側から、硬度 40 度のウレタンゴムからなるロッド (鍵先 7 R) を用いて荷重 100 g で 100 万回のセンター打点を行つたのち、フィルム抵抗 (R_d) を測定し、初期のフィルム抵抗 (R_o) に対する変化率 (R_d/R_o) を求めて、打点特性を評価した。なお、上記フィルム抵抗の測定は、対向配置した導電性薄膜同志の打点時の接触抵抗について行い、その平均値で表したものである。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

表 1

	フィルム抵抗 (Ω/\square)	光の透過率 (%)	耐擦傷性 (R_s/R_o)	打点特性 (R_d/R_o)
実施例 1	300	89	1.1	1.0
" 2	300	90	1.1	1.0
" 3	300	86	1.5	1.0
" 4	300	85	1.0	1.0
" 5	300	90	1.1	1.0
比較例 1	300	84	130	20以上
" 2	300	84	60	1.0
" 3	300	89	1.3	15
" 4	300	89	1.3	10

【0051】上記表1の結果から、この発明の透明導電性積層フィルムは、導電性および透明性が良好で、かつ導電性薄膜の耐擦傷性にすぐれており、しかも、この透明導電性積層フィルムを用いることにより、打点特性に

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の透明導電性積層体の一例を示す断面図である。

【図2】この発明の透明導電性積層体の他の例を示す断面図である。

【図3】この発明のタッチパネルの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 透明なフィルム基材

2 透明な誘電体薄膜

3 透明な導電性薄膜

4 透明な粘着剤層

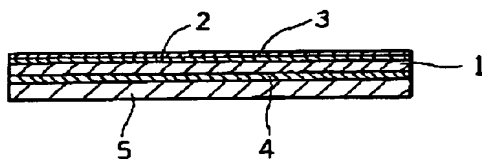
5 透明基体

P1, P2 一対のパネル板

P1a, P1b 導電性薄膜

S スペース

【図1】



1 : 透明なフィルム基材

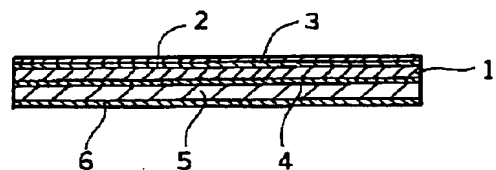
2 : 透明な誘電体薄膜

3 : 透明な導電性薄膜

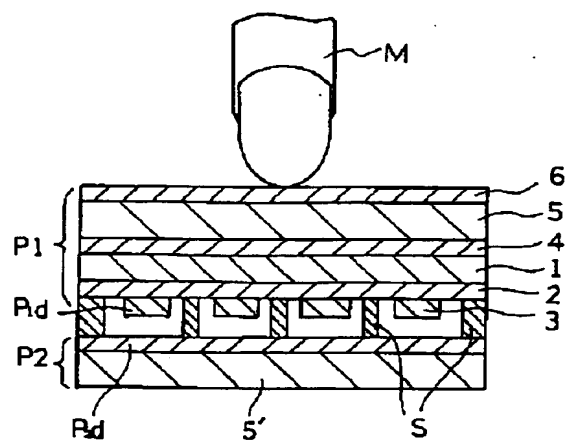
4 : 透明な粘着剤層

5 : 透明基体

【図2】



【図 3】



P1, P2 : 一対のパネル板

P_{1d}, P_{2d} : 導電性薄膜

S : スペース